

UNTERSUCHUNGEN AN DEN
STRUKTURELLEN PHASENÜBERGÄNGEN
DES K_2SnCl_6 MIT HILFE VON
NEUTRONENBEUGUNGSMETHODEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Hans Boysen
aus Flintbek/Holstein

München 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN AN DEN
STRUKTURELLEN PHASENÜBERGÄNGEN
DES K_2SnCl_6 MIT HILFE VON
NEUTRONENBEUGUNGSMETHODEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Hans Boysen
aus Flintbek/Holstein

München 1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Prandl
3. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1977

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Präparation	5
a) Kristallzucht	5
b) Güte der Proben	6
1. Messungen am γ -Diffraktometer (ILL)	6
2. Messungen am Neutronendiffraktometer D13(ILL)	8
III. Strukturbestimmungen mit Hilfe der Neutronen- Pulver-Diffraktometrie	9
a) Apparatives - Auflösung der Geräte	9
b) Das Rietveld-Programm	16
c) Testmessungen am Ni, Si, Ge, Pb und Al_2O_3	19
d) Strukturbestimmungen am K_2SnCl_6	33
1. Vorbemerkungen	33
2. Messungen und Ergebnisse	36
3. Diskussion der Strukturen - Korrektur für thermische Bewegung	49
e) Der diffuse Untergrund in den Pulverdia- grammen des K_2SnCl_6	57
IV. Messungen an Einkristallen	63
a) Messung der diffusen Streuung am MAN I	63
b) Messung der diffusen Streuung am D10 - Bestimmung des elastischen und inelastischen Anteils	68
c) Temperaturabhängigkeit der Überstruktur- reflexe und der diffusen Streuung	74
d) Messung der inelastischen Streuung am D7	81
V. Diskussion	90
a) Struktur	90
b) Phasenübergänge	94
VI. Zusammenfassung und Schlußbemerkungen	98
Anhang A. Berechnung der diffusen Intensität in den Pulverdiagrammen	101
Anhang B. Modenanalyse	104
Literaturverzeichnis	114

I. EINLEITUNG

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit der Dynamik in Kristallen mit der allgemeinen chemischen Summenformel R_2MX_6 beschäftigen. Dabei bezeichnet R^+ ein Alkaliion (oder auch NH_4^+), M^{4+} ein Metallion und X^- ein Halogenion. Das Interesse an den Hexahalogenometallaten beruht auf der großen Anzahl von Phasenübergängen, die in ihnen auftreten. Sie stellen eins der einfachsten Beispiele für einen Ionenkristall dar, der kovalent gebundene Einheiten ($[MX_6]$ -Komplex) enthält. Die meisten besitzen bei Zimmertemperatur ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Antifluorit-Typ (Raumgruppe $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; s. Fig. 12 a) oder eine sehr ähnliche niedersymmetrische Struktur. Letztere scheinen jedoch bei höheren Temperaturen ebenfalls in die kubische Phase überzugehen. Bei tieferen Temperaturen zeigen viele von ihnen oft mehrfache Übergänge zu niedersymmetrischen Strukturen. Bei dem Prototyp dieser Klasse von Verbindungen, K_2PtCl_6 , wurde keine Phasenumwandlung beobachtet. Es gibt jedoch Andeutungen aus Kernresonanzmessungen (NQR), daß auch beim K_2PtCl_6 eine Umwandlung auftreten sollte, die jedoch erst bei oder unterhalb von 0 K stattfinden würde /1/.

Brown /2/ hat einige geometrische Überlegungen angestellt, aus denen abgeschätzt werden kann, ob eine ideale oder eine verzerrte Struktur vorliegt. Dabei spielt offenbar das Verhältnis der Größe des R-Kations zu der der Löcher in dem MX_6 -Gitter eine wichtige Rolle. Ein kleines Kation (Verhältnis $< 0,89$) bewirkt eine Abweichung von der kubischen Struktur, während Verhältnisse größer als 0,98 bei allen Temperaturen kubische Strukturen ergeben. In dem Zwischenbereich treten bei tieferen Temperaturen Phasenübergänge zu niedersymmetrischen Strukturen auf (für K_2SnCl_6 beträgt das Verhältnis 0,92). Von O'Leary und Wheeler /3/ stammt eine Übersicht über eine Reihe von experimentellen Ergebnissen (speziell für K_2ReCl_6). Anhand von gruppentheoretischen (Landau-Theorie) und gitterdynamischen Überlegungen geben sie außerdem eine Analyse möglicher Tieftemperaturstrukturen.

Ein Phasenübergang am Kaliumhexachlorostannat (K_2SnCl_6) wurde zuerst von Morfee et al. /4/ bei einer Messung der spezifischen

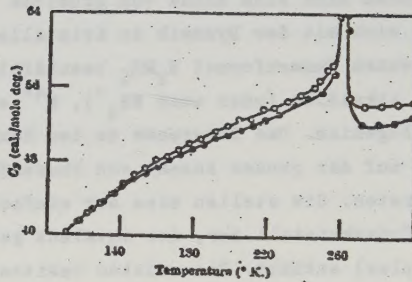


Fig. 1.a) Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme C_p von K_2SnCl_6 . Die untere Kurve ergibt sich nach mehrfachem Abkühlen. (aus Morfee et al./4a/)

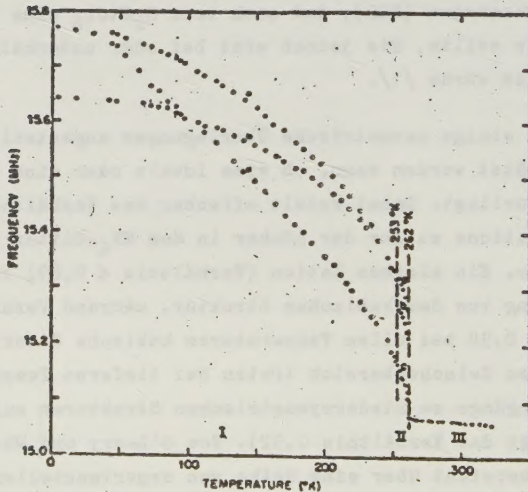


Fig. 1.b) Temperaturabhängigkeit der NQR-Frequenz von K_2SnCl_6 . Die drei verschiedenen Phasen sind mit I, II und III markiert. (aus Jeffrey/6/)

Wärme entdeckt. Sie erhielten eine λ -förmige Anomalie bei $T_{c1} \approx 261$ K (s. Fig. 1 a), die einen Phasenübergang 2. Art erwarten läßt. Bei Messungen der NQR von Sasane et al. /5/ und von Jeffrey /6/ wurde zusätzlich ein zweiter Phasenübergang bei $T_{c2} \approx 253$ K (s. Fig. 1 b) gefunden. Dieser zweite Übergang wurde auch von Winter und Rössler /7/ bei einer Messung der Gleichstromleitfähigkeit und bei Dipolorientierungsmessungen (ITC = Ionic Thermo Current) an mit Defektoktaedern substituierten Systemen beobachtet, während Mößbauer- und Raman-Experimente derselben Autoren /8/ nur einen Übergang aufweisen. Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum zeigte mit abnehmender Temperatur eine Quadrupolaufspaltung bei T_{c1} . Im Raman-Spektrum der niedersymmetrischen Phase wurde eine "weiche" externe Gitterschwingung gefunden, die ein deutliches "soft mode"-Verhalten mit der Temperaturabhängigkeit $\omega(T) \propto (T_0 - T)^{1/2}$ besitzt, wobei aus den Messungen nicht klar hervorgeht, ob T_0 gleich T_{c1} oder T_{c2} ist.

Von einigen Autoren /3/ - /8/ wurde bereits vermutet, daß die Rotation der (starren) Cl_6 -Oktaeder eine wichtige Rolle bei dem Phasenübergang spielen könnte. Morfee et al. /4b/ stützen ihre Vermutung auf geometrische Überlegungen mit Hilfe klassischer Ionenradien und eine Abschätzung des elektrostatischen Potentials. Demnach können sich die Oktaeder um einen Winkel von ca. 16° frei drehen, und eine verdrehte Lage wäre elektrostatisch günstiger als die hochsymmetrische.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Struktur des K_2SnCl_6 bei tiefen Temperaturen bestimmt werden und das Verhalten der Substanz in der Nähe der Phasenumwandlungen mit Hilfe der Streuung von Neutronen untersucht werden. Dabei wurde eine enge Zusammenarbeit mit Herrn J. Ihringer, der dasselbe Problem in einer gleichzeitig laufenden Dissertation mit Hilfe von röntgenographischen Methoden bearbeitete /9/, angestrebt. Über einige vorläufige Ergebnisse ist bereits in einer gemeinsamen Veröffentlichung /10/ und in einigen Vorträgen /11/ - /14/ berichtet worden.

Die Neutronenmessungen wurden am Forschungsreaktor München in Garching (FRM) und am Hochflußreaktor des Instituts Laue-

Lagevin (ILL) in Grenoble durchgeführt. Zur Bestimmung der Strukturen des K_2SnCl_6 wurde sehr ausführlich ein Strukturverfeinerungsprogramm für Neutronenpulverdiagramme von Rietveld /15/ benutzt. Dieses Programm ist in der Literatur bereits häufig zur Verfeinerung von Kristallstrukturen mittlerer Kompliziertheit (ca. 10 - 40 freie Parameter) erfolgreich angewandt worden. Es erschien jedoch sinnvoll, die Leistungsfähigkeit des Programms zunächst an einigen sehr einfachen Substanzen (2 freie Parameter) zu untersuchen. Daher wurden einige Messungen an Ni, Si, Ge, Pb und Al_2O_3 durchgeführt, die gleichzeitig dazu dienten, das Pulverdiffraktometer MAN I am FRM zu eichen.

II. P R Ä P A R A T I O N

a. Kristallzucht

K_2SnCl_6 wurde nach herkömmlichen Methoden /16/ aus wässriger KCl - Lösung und $SnCl_4$ synthetisiert. Da bei der stark exothermen Reaktion offenbar ein Teil des $SnCl_4$ verdampft, wurde mit einem leichten Überschuß an $SnCl_4$ gearbeitet. Außerdem erwies es sich als vorteilhaft, die Lösung leicht mit HCl anzusäuern. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz ein- bis zweimal umkristallisiert. Die dabei entstehenden kleinen, sehr klaren Kristallite wurden anschließend als Keime für die eigentliche Züchtung von Einkristallen aus wässriger Lösung benutzt. Dies geschah durch einfaches Verdampfen im Thermostaten bei ca. $30^\circ C$ unter schwachem Umrühren der Lösung. Die Verdampfungsrate und damit die Wachstumsgeschwindigkeit konnte durch verschiedene Löcher im Deckel des Zuchtgefäßes reguliert werden. In 1 bis 2 Monaten entstanden so bis zu $2 - 3\text{ cm}^3$ große, einigermaßen klare oktaederförmige Kristalle. Einige verfeinerte Methoden zur Züchtung von Einkristallen aus Lösungen /17/ brachten keine besseren Ergebnisse.

Pulverförmige Proben wurden durch Zermahlen der Substanz in einer Kugelmühle auf ca. 50μ Korngröße hergestellt.

Einige der gezüchteten Kristalle zeigen ein milchig trübes Aussehen. Während klare Kristalle eine erwartete Dichte von $2,72 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$ aufweisen (berechnete Dichte: $2,737\text{ g/cm}^3$, Literaturwert: $2,71\text{ g/cm}^3$), haben milchige Exemplare eine deutlich geringere Dichte. Dies dürfte auf den Einschluß von Mutterlösung auf Grund zu großer Wachstumsgeschwindigkeiten zurückzuführen sein. Die Dichte pulverförmiger Proben wurde zu $2,66 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Bei längerer Lagerung an Luft bildet sich auf der Oberfläche der Kristalle ein weißlicher Überzug, der auf einer Umsetzung mit dem Sauerstoff und dem Wasserdampf der Luft beruht. Es entstehen Zinnstein (SnO_2) und Verbindun-

ren mit Radikalen der Form $\text{SnO}_x(\text{OH})_y^{2-}$ /18/. Für die Experimente wurden daher möglichst frische Exemplare verwendet, die bis zum Gebrauch im Exsikkator aufbewahrt wurden.

b. Güte der Proben

1. Messungen am γ - Diffraktometer (ILL - Grenoble)

Um eine Vorstellung von der Güte der Einkristalle zu erhalten, wurden einige typische Beispiele am γ - Diffraktometer von Schneider /19/ am ILL in Grenoble untersucht. Mit diesem Gerät können sehr genaue Messungen der Mosaikverteilung gemacht werden. Ein eng kollimierter γ - Strahl (Quelle: die 412 keV - Linie von Gold) fällt auf die zu untersuchende Probe, die auf einem Goniometer (Einstellgenauigkeit: 2") montiert ist, und wird anschließend in 1,5 m Abstand von einem Detektor (Szintillationskristall) mit großer Fensteröffnung registriert. Im Experiment betrug die Primärstrahldivergenz 60" und der Strahlquerschnitt 2(bzw 1)x10 mmxmm. Damit wurden die "rocking curves" (Aufnahme des Reflexionsprofils unter Veränderung des Glanzwinkels bei stationärem Detektor) des (440) - Reflexes von verschiedenen Bereichen einiger Kristalle aufgenommen.

Auf Grund der hohen Auflösung des Geräts kann die Breite der gemessenen Linien direkt als Mosaik - Winkel des Kristalls interpretiert werden. Ein Beispiel zeigt Fig. 2 für drei verschiedene Orientierungen eines ca. 2 cm³ großen Kristalls, der vorher bei den temperaturabhängigen Messungen in Garching (Vap. IVc.) verwendet wurde. Ein ähnliches Verhalten zeigten alle weiteren untersuchten Exemplare: Sie bestehen im wesentlichen aus einigen wenigen Körnern von ca. 2' Halbwertsbreite, die insgesamt über einen Winkelbereich von 15' - 20' verteilt sind. Ältere Kristalle und solche, die vorher schon mehrmals durch die Phasenumwandlung abgekühlt worden sind, zeigen keine deutliche Verschlechterung.

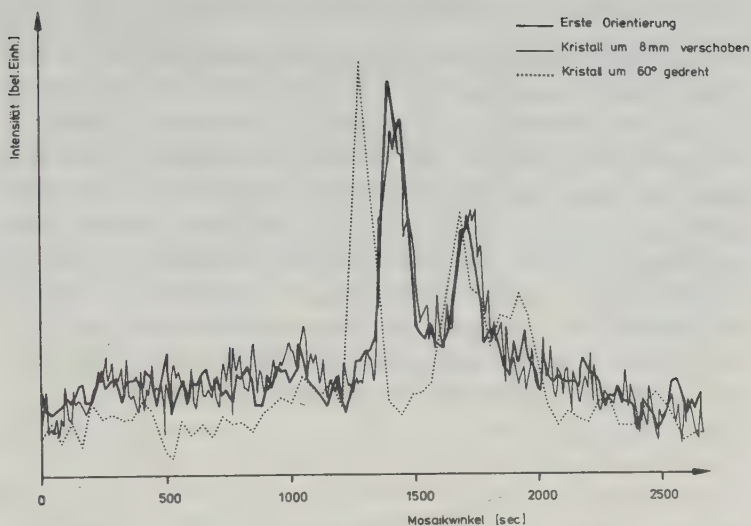


Fig. 2. "rocking curves" verschiedener Bereiche eines K_2SnCl_6 - Kristalls (Reflex (440); γ -Diffraktometer).

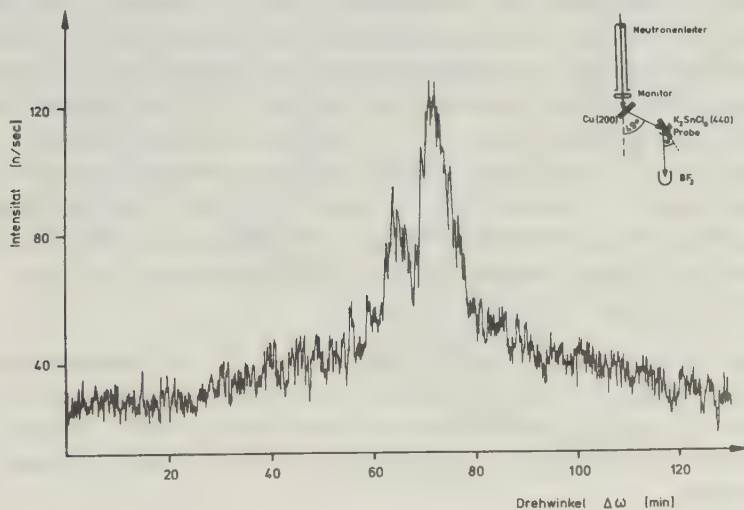


Fig. 3. "rocking curve" des "gesamten" K_2SnCl_6 - Kristalls (Reflex (440); Neutronendiffraktometer D13).

2. Messungen am Neutronendiffraktometer D13 (ILL - Grenoble)

Mit dem Neutronendiffraktometer D13 des HFR-ILL in Grenoble (Strahlquerschnitt: $5 \times 5 \text{ cm}^2$) kann das gesamte Volumen des Kristalls gleichzeitig untersucht werden. Das Instrument besteht aus einem 2 - Achsen - Diffraktometer mit einem gut kollimierten Primärstrahl (Primärdivergenz: ca. $9'$ für $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$), $/2\theta/$. Eine Anzahl hochauflösender Monochromatoren liefert die Möglichkeit, mit ungefähr parallelem Strahlengang zu arbeiten (s. Fig. 3). Für diesen Fall (Braggwinkel des Monochromators $\Theta_M =$ Braggwinkel der Probe Θ_S) ergibt die Theorie $/2\theta/22/$ für die Halbwertsbreite der gemessenen Linien

$$\eta = (\eta_M^2 + \eta_S^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Dabei sind η_M und η_S die Mosaikbreiten des Monochromators und der Probe. Im Experiment wurde der (200) - Reflex eines Cu - Monochromators mit $\eta_M = 1,5'$ verwendet. Nach Gl.(1) kann damit die Mosaikbreite des Probenkristalls berechnet werden. Fig. 3. zeigt die "rocking curve" des (440) - Reflexes für denselben K_2SnCl_6 - Kristall wie in Fig. 2. Danach besteht er im wesentlichen aus zwei Hauptkörnern mit einer Halbwertsbreite von jeweils ca. $6'$ und einer totalen Halbwertsbreite von ca. $16'$. Der breite Abfall der Flanken über $1,5^\circ$, der bei den Messungen mit dem γ - Diffraktometer nicht beobachtet wurde (bessere Auflösung!), konnte nicht eindeutig erklärt werden (thermisch diffuse Streuung und/oder Pulveranteile, die durch das mehrfache Abkühlen durch die Phasenumwandlung entstanden sein könnten?).

Die Peakreflektivität beträgt ca. 2,5 %. Die Messungen an Einkristallen (Kap.IV) wurden an erheblich schwächer reflektierenden Überstrukturreflexen durchgeführt, sodaß Extinktionseffekte näherungsweise vernachlässigt werden können.

III. STRUKTURBESTIMMUNGEN MIT HILFE DER NEUTRONENPULVER-DIFFRAKTOMETRIE

a. Apparatives - Auflösung der Geräte

Die Pulvermessungen wurden am Neutronendiffraktometer MAN I des Forschungsreaktors München in Garching (FRM) und am Instrument D1A des HFR-ILL in Grenoble durchgeführt. Beim konventionellen 2 - Achsen - Diffraktometer (s. z.B. /23/-/25/) wird aus dem Maxwell - Spektrum thermischer Neutronen des Reaktors mit Hilfe eines Monochromatorkristalls (Streuwinkel $2\theta_M$) ein enges Wellenlängenband herausgefiltert. Der monochromatische Neutronenstrahl fällt auf die zu untersuchende Probe und wird nach Reflexion in den Kristalliten des Pulvers (Streuwinkel $2\theta_S$) mit einem um die Probe drehbarem Detektor nachgewiesen.

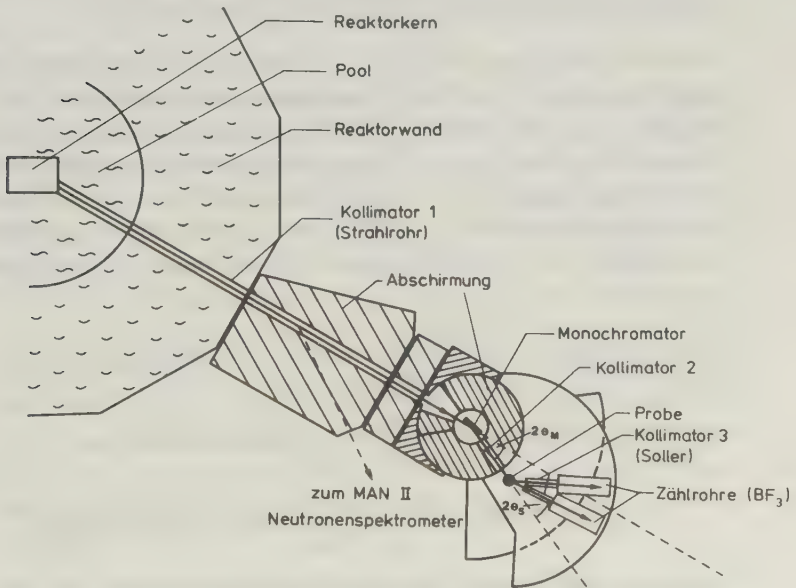


Fig. 4. Aufbau des Neutronendiffraktometers MAN I.

Fig.4. zeigt den Aufbau des Geräts am FRM. Als Monochromator dient entweder ein Bleikristall (Reflex (311) in Transmission; $2\theta_M = 42^\circ 25'$) oder ein Kupferkristall (Reflex (220) in Reflexion; $2\theta_M = 50^\circ 0'$). Die Pulverprobe befindet sich in einem Al- oder V-Zylinder (Höhe: ≈ 4 cm, Durchmesser: $\approx 1,5$ cm). Die gestreuten Neutronen können gleichzeitig von zwei gut abgeschirmten ($5,5$ cm B_4C + 11 cm Paraffin) BF_3 - Zählrohren (Länge: $32,4$ cm, Durchmesser: $5,1$ cm), die unter einem festen Winkel von $21^\circ 45'$ stehen, registriert werden. Der überstreichbare Winkelbereich in $2\theta_S$ beträgt $-10^\circ - +110^\circ$ mit einer Auflösung von $1'$ (Schrittmotorsteuerung). Ein Monitorzähler zwischen Monochromator und Probe berücksichtigt die Schwankungen des Reaktorflusses. Steuerung und Registrierung geschieht mit Hilfe eines PDP11 - Computers. Am Ort der Probe beträgt der maximale Strahlquerschnitt $20 \times 35 \text{ mm}^2$ mit einem Fluß von $0,77 \times 10^5 \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ für den Cu-Monochromator (gemessen durch Aktivierung von Au - Folien /26/). Der Untergrund beträgt ca. 3 n/min .

Drei Kollimatoren (vgl. Fig.4) zwischen Reaktorkern und Monochromator (1: offen; Horizontaldivergenz $\alpha_1 \approx 25'$ für Pb, $\alpha_1 \approx 15'$ für Cu), zwischen Monochromator und Probe (2: offen; $\alpha_2 \approx 2^\circ$) und zwischen Probe und Detektor (3: Soller; $\alpha_3 \approx 16'$), sowie die Mosaikbreite des Monochromatorkristalls ($\beta_1 \approx 10'$ für Cu /27/, unbekannt für Pb, aber sicher kleiner als $40'$) bestimmen die Auflösung des Geräts.

Nach Cagliotti et al./28/ ist die Halbwertsbreite der Gauß-förmigen Peaks für Pulverproben

$$A_{H/2} = \left[\frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4 \beta_1^2 (\alpha_1^2 + \alpha_3^2)}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4 \beta_1^2} + \frac{-4a \alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta_1^2) + 4a^2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_3^2 \beta_1^2)}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4 \beta_1^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

mit $a = \tan \theta_S / \tan \theta_M$. Die integrale Intensität ist proportional zur "Lichtstärke"

$$L = \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta_1}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4 \beta_1^2)^{H/2}} \quad (2)$$

Im vorliegenden Fall ist $\alpha_2 \gg \alpha_1, \alpha_3, \beta_1$ und kann wegen der eingehenden Quadrate näherungsweise gleich ∞ gesetzt werden. Damit vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$A_{112} = [\alpha_1^2 + \alpha_3^2 + 4\beta_1^2 - 4\alpha_1(\alpha_1^2 + 2\beta_1^2) + 4\alpha_1^2(\alpha_1^2 + \beta_1^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

und

$$L = \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \quad (4)$$

Gl.(3) läßt sich zusammenfassen zu

$$A_{112}^2 = U \tan^2 \Theta_s + V \tan \Theta_s + W \quad (5)$$

mit

$$U = \frac{4(\alpha_1^2 + \beta_1^2)}{\tan^2 \Theta_M}$$

$$V = -\frac{4(\alpha_1^2 + 2\beta_1^2)}{\tan \Theta_M}$$

$$W = \alpha_1^2 + \alpha_3^2 + 4\beta_1^2$$

Zur Bestimmung der Parameter U, V, W bzw. α_1 , α_3 und β_1 wurden einige Messungen am Ni, Si, Ge und Pb ausgewertet. Mit Hilfe von "least-squares"-Programmen wurden zunächst Gaußprofile an die gemessenen Intensitäten angepaßt, und die daraus erhaltenen Peaklagen und Halbwertsbreiten anschließend an die Bragggleichung bzw. Gl.(5) angepaßt, woraus sich Wellenlänge und Nullpunkt in 2Θ , bzw. U, V und W ergeben. Als Mittelwert der Wellenlänge wurde für beide Monochromatoren $\lambda = (1,078 \pm 0,001) \text{ \AA}$ gefunden. (Derselbe Wert ergab sich auch aus dem Vergleich einer Messung am $K_2\text{SnCl}_6$ mit einer Absolutbestimmung der Gitterkonstanten an einer identischen Probe bei gleicher Temperatur am Flugzeitdiffraktometer von Steichele /29/ am Strahlrohr F2 des FRM.)

Die mittleren minimalen Werte für die Auflösungsparameter sind in Tabelle I zusammengefaßt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der so ermittelten Divergenzen mit

Monochr.	$U[']^2]$	$V[']^2]$	$W[']^2]$	$\alpha_1[']]$	$\alpha_3[']]$	$\beta_1[']]$	L
Pb	42000	-26000	4700	25	17	31	13200
Cu	4300	-2500	640	13	15	8	1600

Tab. I. Auflösungsparameter für Pb- und Cu-Monochromator

den erwarteten Werten (vgl. S. 10). Zusätzlich konnte die bisher unbekannte Mosaikbreite des Pb-Monochromators zu ca. 30' bestimmt werden. Andererseits zeigen die Ergebnisse für verschiedene Proben Abweichungen, die größer sind als die erwarteten Fehler für die Einzelmessungen. Dies dürfte hauptsächlich auf einer Verbreiterung der Linien auf Grund von Teilchengrößeneffekten beruhen (s. z. B. /30/). Diese ist proportional zum Verhältnis der Wellenlänge λ zum effektiven Durchmesser der Teilchen D

$$\delta(2\theta) = \frac{k'}{\cos\theta} \left(\frac{\lambda}{D} \right) \quad (6)$$

wobei $k' \approx 1$ eine Konstante ist, die von der Form der Teilchen abhängt. Für $\lambda = 1 \text{ \AA}$, $D = 1000 \text{ \AA}$ und $2\theta = 60^\circ$ erhält man z. B. eine Verbreiterung von ca. 4'. Dabei ist für D nicht die Größe des Korns im Pulver, sondern die Größe des idealen Kristallits innerhalb eines Korns ausschlaggebend, d. h. die Teilchengrößenverbreiterung hängt auch von der Präparation und der Vorbehandlung des Pulvers ab. Aus diesem Grund sind in Tab. I nur die kleinsten ermittelten Parameterwerte eingetragen.

Zum Vergleich sind in Fig. 5 die Halbwertsbreiten der Linien für die beiden Monochromatoren in Abhängigkeit vom Streuwinkel $2\theta_s$ wiedergegeben. Man erkennt die wesentlich bessere Auflösung des Cu-Monochromators vor allem für kleine und große Streuwinkel.

Nach Gl. (3) und (4) sollte dieser Gewinn an Auflösung einen starken Verlust an Integralintensität bedingen.

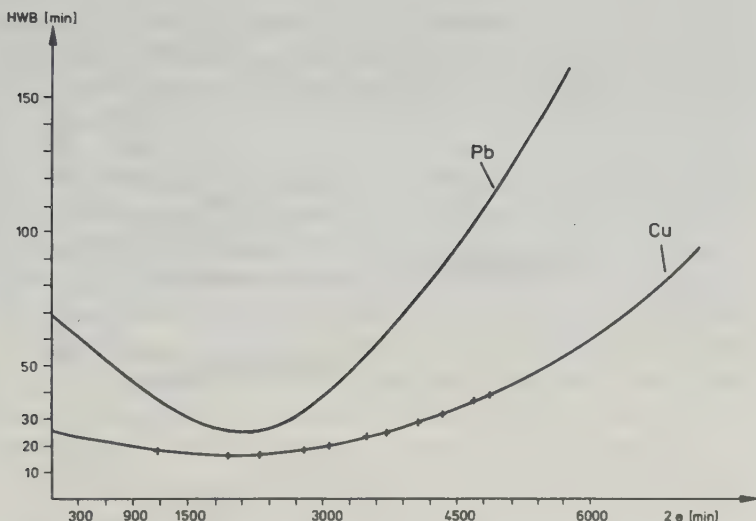


Fig. 5. Halbwertsbreiten am Pulverdiffraktometer MAN I für Pb- und Cu-Monochromator

Das berechnete Intensitätsverhältnis beträgt nach Spalte L in Tab. I $(I_{\text{Pb}}/I_{\text{Cu}})_{\text{ber}} \approx 8$. Durch Vergleich zweier Messungen an derselben Ni-Pulverprobe wurde jedoch nur ein Verhältnis $(I_{\text{Pb}}/I_{\text{Cu}})_{\text{exp}} = 2,2$ gefunden. Dies beruht zum einen auf der günstigeren Reflexionsgeometrie (Bragg-gegenüber Laue-Fall) und zum anderen auf dem erheblich höheren Reflexionsvermögen des Cu-Kristalls.

Während der Verlust an Intensität für die reine Braggstreuung durch den Gewinn an Auflösung wieder ausgeglichen wird, ergibt sich für die diffuse Streuung ein etwas anderes Bild. Einerseits bringt die bessere Auflösung für ausgedehnte diffuse Effekte, d. h. für den Fall, daß die Breite der diffusen Linien wesentlich größer ist als die instrumentelle Auflösung, keine Vorteile. Zum anderen wird auch das Intensitätsverhältnis noch ungünstiger wie für die Braggstreuung (vgl. z. B. /31/). Zum Vergleich sind in Fig. 6 die Pulverdiagramme für K_2SnBr_6 für beide Monochromatoren dargestellt. Während die Bragglinien für den Fall des Cu-Monochro-

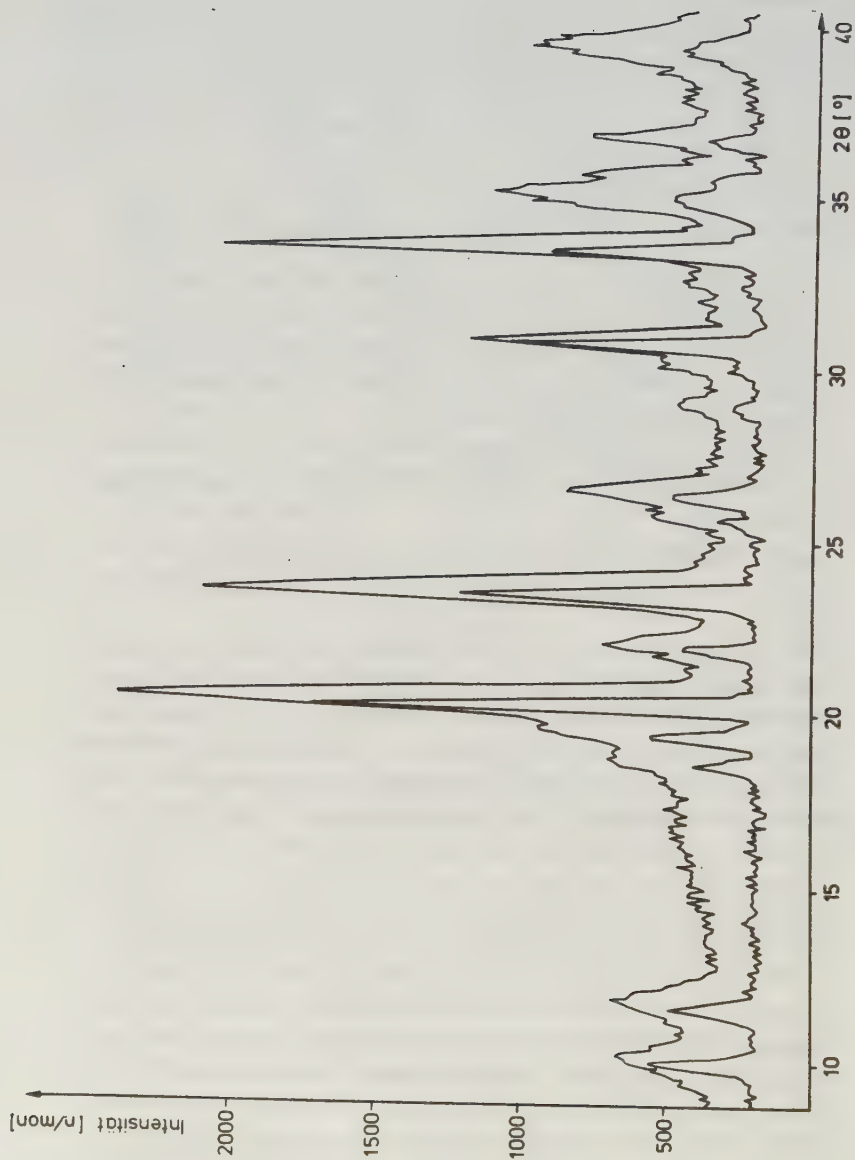


Fig. 6. K_2SnBr_6 -Pulverdiagramme für Pb- (obere Kurve) und Cu-Monochromator (untere Kurve) (MANI)

mators sehr viel besser aufgelöst sind, tritt für den Fall des Pb-Monochromators der diffuse Untergrund wesentlich stärker hervor. Eine genauere Berechnung des Untergrunds ist für die diffuse Streuung am K_2SnCl_6 in Kap. III d durchgeführt.

Bei den Messungen am Instrument D1A des ILL in Grenoble wurde als Monochromator ein Ge-Kristall ($B_1 \approx 10' - 12'$) in Reflexion (Reflex (551)) mit $2\theta_M = 122^\circ$ ($\lambda = 1,384 \pm 0,001 \text{ \AA}$) verwendet ($\alpha_1 \approx 11'$, $\alpha_3 \approx 10'$). Die gestreuten Neutronen werden gleichzeitig von sechs He^3 -Zählrohren, die untereinander einen Abstand von 6° haben, registriert. Durch den großen Monochromatorwinkel $2\theta_M$ wird eine hohe Auflösung für große Streuwinkel erreicht, sodaß erheblich mehr Reflexe sinnvoll gemessen werden können. Für den Fall des K_2SnCl_6 konnte dieser Vorteil jedoch wegen der relativ großen Gitterkonstanten ($a \approx 10 \text{ \AA}$) und des großen Temperaturfaktors nicht voll ausgenutzt werden. Eine ausführlichere Beschreibung des Instruments D1A findet man in /32/.

Bei der Auswertung der Messungen am D1A ergaben sich einige Schwierigkeiten auf Grund einer starken Asymmetrie der Linien bei kleinen Beugungswinkeln. Diese ist zum Teil durch eine leichte Fehljustierung des Monochromators von der Horizontalen auf Grund einer nicht ganz gleichförmigen Reflektivität bedingt /33/. Ein weiterer (kleinerer) Anteil beruht auf der sehr großen Vertikaldivergenz $\alpha_3^{vert} \approx 4^\circ$ /34/. Beide Gründe führen zu demselben Effekt: bei kleinen Winkeln erfaßt das Zählrohr zunächst die weiter außen liegenden Teile des Beugungskegels bevor es deren Zentren erfaßt. Nach Messungen von Hewat /33/ an einer Standard Al_2O_3 -Probe werden die berechneten Parameter bei der Verfeinerung durch diese Asymmetrie jedoch praktisch nicht beeinflußt. Dasselbe ergab sich aus Verfeinerungen am K_2SnCl_6 mit verkürzten Datensätzen.

b) Das Rietveld-Programm

Zur Auswertung der gemessenen Pulverdiagramme wurde ein Profilverfeinerungsprogramm von Rietveld /15/ in einer von Hewat /35/ modifizierten Version verwendet. In diesem Programm wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Auflösungsfunktion für 2-Achsen-Pulverdiffraktometer gut bekannt ist (vgl. S.10f), so daß bei der Verfeinerung von Kristallstrukturen nicht nur die integrierten Intensitäten von Reflexgruppen, sondern die Profile selbst angepaßt werden können. Auf diese Weise wird der Informationsverlust, der durch die Überlappung der Linien entsteht, zum Teil wieder aufgehoben. Das Programm ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden /36/ /37/ und soll hier nur kurz in seinen wesentlichsten Punkten erläutert werden.

Rietveld geht davon aus, daß jeder Braggreflex durch eine Gaußkurve

$$y_{ik} = I_k \exp \{ -b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \} \quad (7)$$

dargestellt werden kann, deren Halbwertsbreite $H_k = 2\sqrt{\ln 2} / \sqrt{b_k}$ durch Gl. (5) gegeben ist. Die Positionen $2\theta_k$ und die Intensitäten

$$I_k = t S_k^2 j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \quad (8)$$

(t = Schrittweite des Zählrohrs, $S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$ = Summe des nuklearen und magnetischen Strukturformfaktors, j_k = Multiplizität des Reflexes, L_k = Lorentzfaktor) werden durch die strukturellen Parameter bestimmt. (Der Index k bezeichnet die Nummer des Reflexes.)

An jeder Stelle $2\theta_i$ wird über alle Reflexe summiert, deren Abstand kleiner als $1,5 H_k$ ist. Die so errechneten Intensitäten y_i (calc) werden mit den beobachteten Werten y_i (obs) verglichen und die Parameter mit Hilfe einer "least squares"-Prozedur so angepaßt, daß die Größe

$$\chi^2 = \sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{calc})|^2 \quad (9)$$

minimal wird, wobei c ein Skalenfaktor und $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(\text{obs})}$ das zugeordnete Gewicht ist.

Die zu verfeinernden Parameter zerfallen in zwei Gruppen: instru-

mentelle und strukturelle. Die erste Gruppe beinhaltet den Nullpunkt in 2θ , die Halbwertsbreitenparameter U, V, W (vgl. Gl. (5)) und einen Asymmetrieparameter P , der den vertikalen Divergenzeffekt beschreiben soll. Eine genaue Betrachtung der von Rietveld gewählten halbempirischen Korrektur

$$\{1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^4 \operatorname{sign}(2\theta_i - 2\theta_k) / \tan \theta_k\} \quad (10)$$

zeigte jedoch, daß diese nur für relativ kleine Vertikaldivergenzen ($\alpha_3^{\text{vert}} \leq 1^\circ$) eine einigermaßen gute Beschreibung liefert, bei größeren Vertikaldivergenzen, wie z. B. am D1A jedoch versagt. (Auf eine genauere Korrektur (z. B. nach Cooper /34/) oder eine Entfaltung kann aber im vorliegenden Fall verzichtet werden, da die entsprechenden Abweichungen im Linienprofil keinen Einfluß auf die berechneten Parameter besitzen, wie auf S. 15 gezeigt wurde.) Im Prinzip könnten die instrumentellen Parameter für eine gegebene Diffraktometergeometrie ein für allemal bestimmt werden, sollten aber wegen möglicher Teilchengrößeneffekte (s. S. 12) und der starken Empfindlichkeit auf eine Verschiebung des Nullpunktes in 2θ jedesmal mit verfeinert werden.

Die strukturellen Parameter sind der Skalenfaktor c , die Gitterkonstanten $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, die Atomkoordinaten $x(x), y(x), z(x)$ für jedes Atom x und die isotropen Temperaturparameter $B(x)$. In der von Hewat modifizierte Version kommen noch anisotrope Temperaturparameter $B_{\mu\nu}(x)$ hinzu. Alle Parameter werden unter Zwangsbedingungen, die durch die Symmetrie der Raumgruppe gegeben sind, verfeinert. Zusätzlich können lineare und quadratische Zwangsbedingungen zwischen unabhängigen Parametern eingeführt werden. Schließlich gibt es noch einen Parameter ϕ , der eine mögliche bevorzugte Orientierung der Körner im Pulver berücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wurden keine magnetischen Strukturen verfeinert. Der Strukturfaktor für die Kernstreuung lautet

$$F_k = F(h_1, h_2, h_3) = \sum_x b_x n_x \exp(-W(x)) \times \exp\{2\pi i (h_1 x(x) + h_2 y(x) + h_3 z(x))\} \quad (11)$$

Dabei ist b_K die Streulänge, n_K die Besetzungszahl und

$$W(K) = B(K) \cdot \frac{\sin^2 \Theta_K}{\lambda^2} \quad (12)$$

der Debye-Waller-Faktor des Atoms K . h_1 , h_2 und h_3 sind die Miller'schen Indizes des Reflexes K . Die oben definierten Temperaturparameter $B(K)$ hängen mit den Auslenkungen der Atome $u(K)$ zusammen:

$$B(K) = 8 \pi^2 \langle u^2(K) \rangle \quad (13)$$

Für anisotrope Temperaturfaktoren $B_{\mu\nu}$ muß der Ausdruck (12) entsprechend

$$W(K) \propto \sum_{\mu\nu} B_{\mu\nu}(K) h_\mu h_\nu \quad (14)$$

geändert werden.

Der Untergrund in den Pulverdiagrammen (Hallenuntergrund, inkohärente Streuung, sowie mögliche diffuse Effekte) muß vor der eigentlichen Verfeinerung von den gemessenen Intensitäten subtrahiert werden. Dies geschieht numerisch in einem Vorprogramm, mit dem auch gewisse Bereiche in 2Θ (z. B. dort, wo störende Al-Linien von der Pulverküvette auftreten) aus der Verfeinerung ausgeschlossen werden können.

Um einen besseren Vergleich mit entsprechenden Einkristallmessungen zu erhalten, wird nach jedem Zyklus neben dem R-Faktor für das Linienprofil

$$R_p = 100 \times \sum_i |y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} y_i(\text{calc})| / \sum_i y_i(\text{obs}) \quad (15)$$

der entsprechende Wert für die integrierten Intensitäten berechnet

$$R_I = 100 \times \sum_K |I_K(\text{obs}) - \frac{1}{c} I_K(\text{calc})| / \sum_K I_K(\text{obs}) \quad (16)$$

Dabei wird die "beobachtete" Integralintensität nach

$$I_K(\text{obs}) = \sum_j \{ w_{jk} S_K^2(\text{calc}) \cdot y_j(\text{obs}) / y_{jk}(\text{calc}) \} \quad (17)$$

ermittelt, wobei die Summe über j über alle $y_j(\text{obs})$ geht, die theoretisch zur Integralintensität $I_K(\text{obs})$ beitragen können.

c) Testmessungen an Ni, Si, Ge, Pb und Al_2O_3 (FRM)

Am Pulverdiffraktometer MAN I wurden einige Messungen an einfachen Substanzen mit bekannten strukturellen Parametern durchgeführt, um einerseits die instrumentellen Parameter des Geräts zu bestimmen (s. Kap. III a) und andererseits die Leistungsfähigkeit des Rietveld-Programms zu untersuchen. Zur Kontrolle des Geräts wurde eine Standard-Ni-Probe hergestellt, an der in regelmäßigen Zeitabständen gemessen wird, um eventuell auftretende Fehler des Systems zu erkennen.

Wesentlich für die Anwendbarkeit des Rietveld-Programms ist die Annahme gaußförmiger Reflexprofile (vgl. Gl. (7)). Genauere Messungen (Schrittweite: $1'$) einiger Si-Reflexe zeigen, daß diese gut erfüllt ist. Fig. 7 zeigt als Beispiel den (111)-Reflex. Eine sehr gute Übereinstimmung ergibt sich auch zwischen den gemessenen und den nach Gl. (5) berechneten Halbwertsbreiten. Die in Fig. 5 eingetragenen Meßwerte (Kreuze) stammen ebenfalls aus einer Si-Messung. Damit sind die von Rietveld eingeführten in-

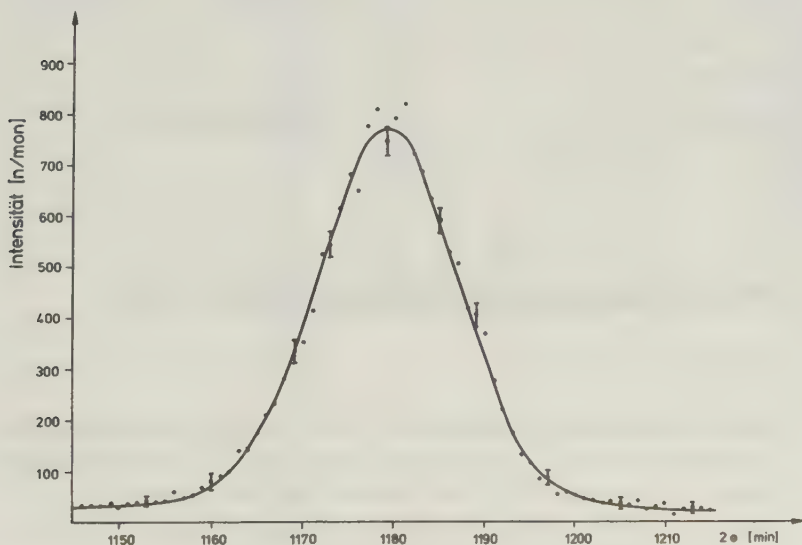


Fig. 7. Genaue Messung des (111)-Reflexes von Si. Die ausgezogene Linie stellt die an die Meßdaten (Punkte) angepasste Gaußkurve dar.

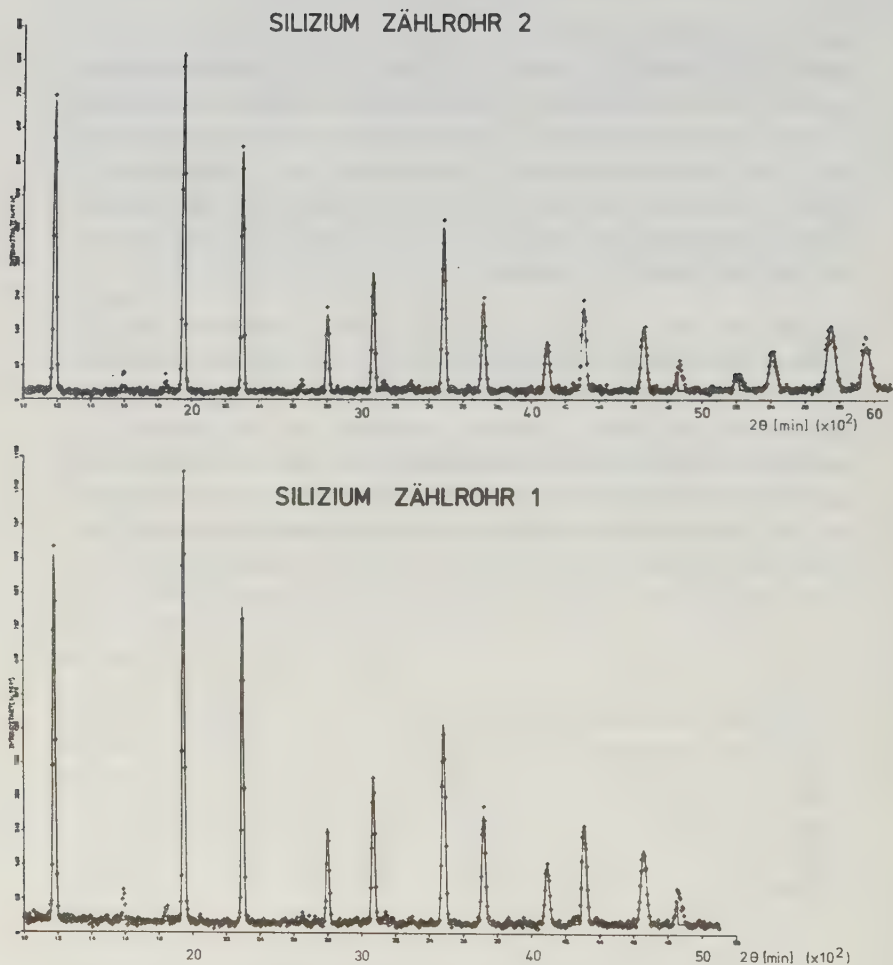
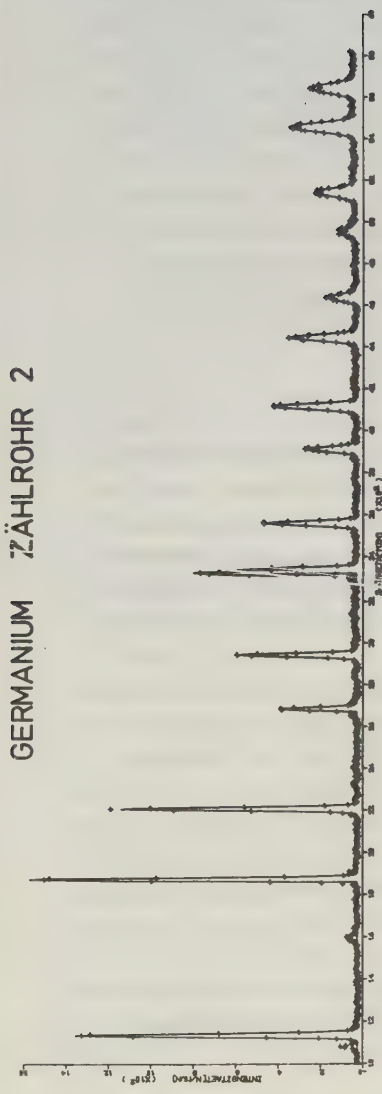
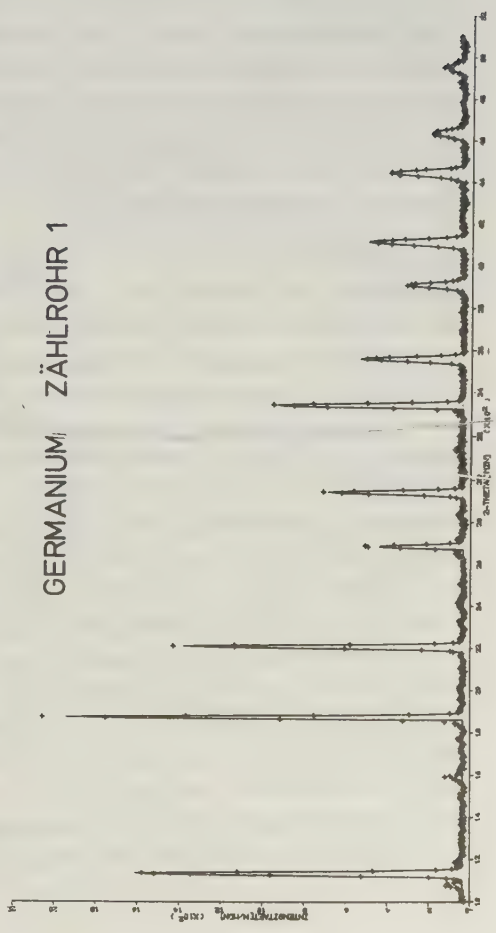


Fig. 8. Gemessenes (Kreuze) und berechnetes (ausgezogene Linie) Pulverdiagramm für Si bei Zimmertemperatur. Die nicht angepassten Peaks sind Al-Linien von der Küvette. Bei Überlagerungen mit den Si-Reflexen wurden diese Bereiche aus der Verfeinerung ausgeschlossen.



GERMANIUM ZÄHLROHR 2



GERMANIUM ZÄHLROHR 1

Fig. 9. Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für Ge bei Zimmertemperatur (zu den nicht angepaßten Linien vgl. den Text.)

strumentellen Annahmen gerechtfertigt. Im folgenden sollen anhand einiger Beispiele die strukturellen Ergebnisse untersucht werden.

1. Silizium, Germanium

Fig. 8 zeigt das gemessene (Kreuze) und berechnete (ausgezogene Linie) Pulverdiagramm für eine gleichzeitige Messung mit beiden Zählrohren am Silizium bei Zimmertemperatur. In Fig. 9 sind die entsprechenden Ergebnisse für Germanium dargestellt. (Bei allen Messungen am Ge (auch bei verschiedenen Proben) wurden neben den von der Al-Küvette herrührenden Linien einige zusätzliche Peaks (z. B. bei 1080' - s. Fig. 9) beobachtet, die nicht identifiziert werden konnten (GeO?).) Man erkennt in allen Fällen eine innerhalb der Statistik gute Übereinstimmung. Neben den 6 instrumentellen Parametern und dem Skalenfaktor treten bei Silizium und Germanium (Raumgruppe O_h^7 - $Fd\bar{3}m$, Diamantstruktur) nur 2 strukturelle Parameter auf: die Gitterkonstante a und der (isotrope) Temperaturparameter B .

Die Ergebnisse einer Reihe von Messungen sind in Tab. II zusammengestellt. Für Messung Nr. 1 und 2 sind zusätzlich die aus einer Einzelauswertung der Reflexe gewonnenen Parameter angegeben. Diese ist möglich, da in den Diagrammen keine Überlappungen auftreten. Wie erwartet, stimmen die mit beiden Methoden ermittelten Parameter innerhalb der berechneten Standardabweichungen überein. Die Resultate sind etwas verschieden, weil bei der Einzelauswertung keine Gewichte eingeführt wurden. Die mit beiden Zählrohren gemessenen Gitterkonstanten sollten, da die Wellenlänge gleich ist, ebenfalls übereinstimmen. Dagegen ergeben sich bei den Messungen Nr. 1, 2 und 3 Unterschiede, die wesentlich größer sind als die Fehlergrenzen. Diese dürften auf einer leichten Fehljustierung von Kollimator und Zählrohr 1 beruhen. Nach einer erneuten Justierung stimmt die mit Zählrohr 1 ermittelte Gitterkonstante mit denen aus den vorherigen Messungen mit Zählrohr 2 überein. (vgl. Messung Nr. 4). Damit ergibt sich für a eine relative Genauigkeit von ca. 1×10^{-4} . Dies wird bestätigt durch Messung Nr. 2 (Zählrohr 2), die innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Gitterkonstante liefert, obwohl während dieser Messung ein

Nr.	Art	$a[\text{\AA}]$	$B[\text{\AA}^2]$	$R_I[\%]$	$R_P[\%]$
1	Si1(R)	5,4281 (5)	0,50 (5)	2,91	9,28
	Si1(E)	5,4295 (13)	0,47 (5)		
	Si2(R)	5,4317 (5)	0,49 (3)	3,14	11,76
	Si2(E)	5,4313 (13)	0,48 (4)		
2	Ge1(R)	5,6557 (5)	0,50 (4)	2,66	8,42
	Ge1(E)	5,6560 (10)	0,45 (8)		
	Ge2(R)	5,6574 (6)	0,67 (4)	11,43	15,05
	Ge2(E)	5,6564 (31)	0,47 (12)		
3	Ge1(R)	5,6557 (5)	0,52 (5)	2,87	8,79
	Ge2(R)	5,6578 (4)	0,50 (3)	2,54	10,04
4	Ge1(R)	5,6576 (3)	0,49 (2)	1,98	8,93
BC *	Si		0,45 (1)		
	Ge		0,58 (2)		

* Batterman and Chipman/38/

Tab. II. Ergebnisse der Verfeinerungen von Messungen am Si und Ge mit Rietveld-Programm (R) und Einzelauswertung (E). 1 und 2 kennzeichnen die beiden Zählrohre. R_I und R_P sind auf S. 18 (Gl. (16) bzw. (15)) definiert.

Fehler in der Zähl Elektronik auftrat (vgl. die Abweichung von B und den großen R-Faktor). Andererseits ist die absolute Genauigkeit erheblich kleiner, da die Wellenlänge nicht genau genug bekannt ist. Die Messungen wurden umgekehrt dazu benutzt, die Wellenlänge zu bestimmen. Eine höhere Absolutgenauigkeit als ca. 1×10^{-3} läßt sich jedoch nicht erreichen, da die in der Literatur angegebenen Werte ebenfalls um diesen Betrag streuen (Abhängigkeit von Temperatur, Verunreinigungen etc.).

Eine wesentlich geringere Genauigkeit besitzen die Temperaturfaktoren (ca. 5 - 10 %). Dies liegt zum Teil an einer starken Korrelation von B mit dem Skalenfaktor c (ca. 90 %!). Auch hier

ist ein Vergleich mit Literaturwerten schwierig, da diese ebenfalls sehr stark streuen (vgl. z. B. Int. Tab. III /39/). Eine gründlichere Bestimmung ist von Batterman und Chipman /38/ durchgeführt worden, deren Ergebnisse der Tab. II beigelegt sind. Für Ge stimmt ihr B gut mit einem aufgrund gemessener Zustandsdichten ermittelten theoretischen Wert überein. Der Wert für Si liegt innerhalb der Fehlergrenzen der eigenen Messung, während er für Ge etwas größer ist. Die Ursache für diese Diskrepanz ist noch nicht völlig geklärt, könnte aber zum Teil auf einem nicht berücksichtigten Anteil thermisch diffuser Streuung (TDS) beruhen. Im allgemeinen wächst die TDS mit größerem Streuwinkel, so daß sich eine scheinbare Reduzierung von B ergibt (vgl. jedoch unten die Ergebnisse für Pb).

Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Profil läßt jedoch erwarten, daß trotz möglicherweise etwas zu niedrigen B-Werten die Atomkoordinaten richtig berechnet werden.

Messung Nr. 4 wurde mit doppelter Meßzeit ausgeführt. Als Resultat ergibt sich ein niedrigerer R-Faktor und geringere Standardabweichungen.

2. Blei

Um zu zeigen, daß B qualitativ richtig berechnet wird, wurde mit einem regelbaren Kryostaten (s. S.36) bei 3 verschiedenen Temperaturen am Blei gemessen. In Fig. 10 sind wiederum die gemessenen und berechneten Profile abgebildet. (Die Messungen wurden mit einer V-Küvette (nur inkohärente Streuung) durchgeführt, so daß keine störenden Al-Linien auftreten.) Für Pb (Raumgruppe $O_h^5 - Fm\bar{3}m$) existieren neuere Messungen /40/ /41/ des Debye-Waller-Faktors, deren Ergebnisse auch theoretisch begründet werden können /42/, wobei eine Korrektur für die TDS vorgenommen wurde. In Tab. III sind diese Werte mit den eigenen zusammengestellt. Es fällt auf, daß die eigenen Resultate ausgezeichnet mit den TDS-korrigierten Werten von Lisher bzw. Chipman übereinstimmen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das Rietveld-Programm in gewisser Weise eine automatische Korrektur ausführt, indem Gaußkurven an die gemessenen Profile angepaßt werden. Da-



Fig. 10.a. Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für Pb bei $T = 350 \text{ K}$



Fig. 10 b) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für Pb bei T = 295 K

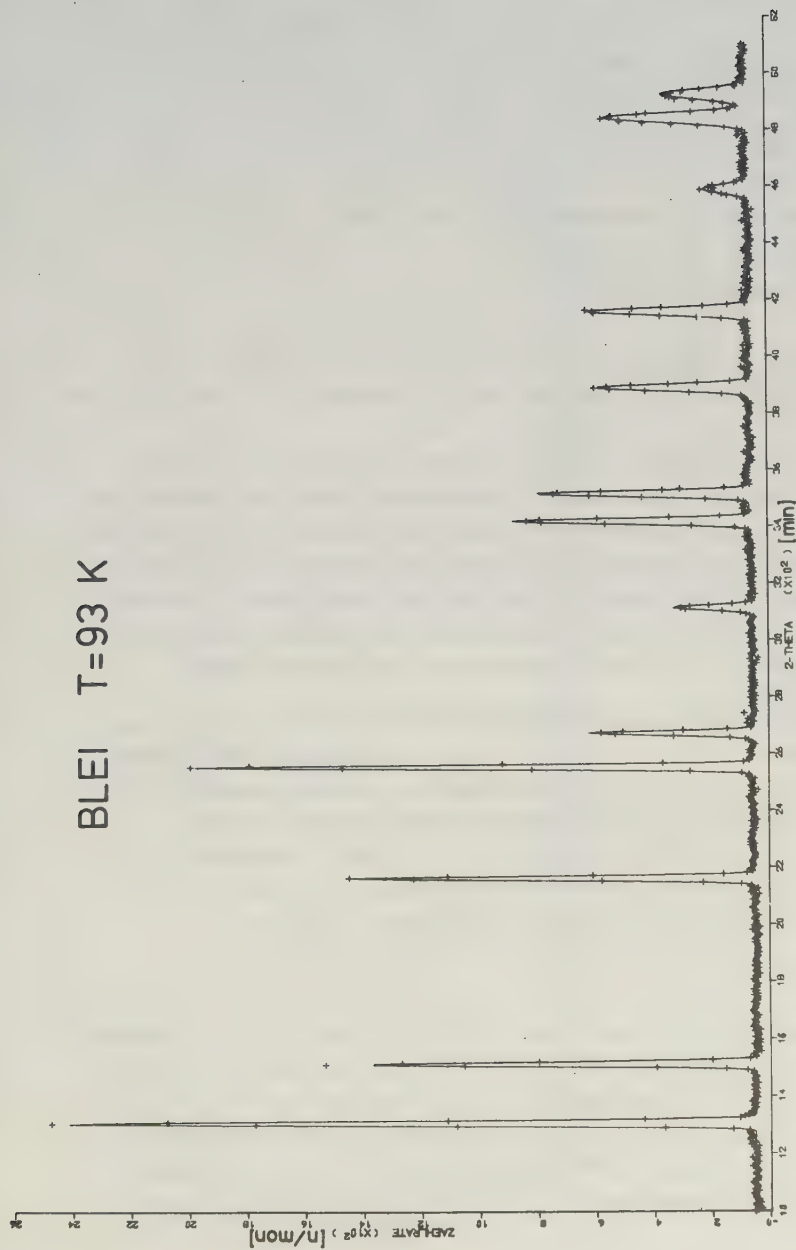


Fig. 10 c) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für Pb bei $T = 93\text{ K}$

T [K]	a [Å]	B [Å ²]	B _{Lit} ^{unkor} [Å ²]	B _{Lit} ^{kor} [Å ²]
350 (5)	4,9545 (7)	2,82 (8)	2,64 (5) ^a	2,83 (5) ^{a*}
295 (2)	4,9476 (7)	2,17 (7)	2,06 (5) ^a	2,21 (5) ^a
93 (2)	4,9230 (5)	0,61 (5)		0,55 ^b

^aLisher/40/. * interpoliert

^bChipman/41/ für T = 85 K

Tab. III. Ergebnisse der Verfeinerungen von Messungen am Pb bei 3 verschiedenen Temperaturen und Vergleich mit Literaturdaten.

durch wird eventuell ein Teil der TDS, die sich als breiterer Fuß unter dem Braggreflex (näherungsweise eine Lorentzkurve) bemerkbar macht, abgeschnitten. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung unterstützt, daß meistens die berechneten Integralintensitäten etwas niedriger sind als die beobachteten. Inwieweit dieses Argument tatsächlich zutrifft, müßte durch eine genauere Messung mit wesentlich besserer Statistik geklärt werden.

Auf jeden Fall zeigen die obigen temperaturabhängigen Messungen, daß die Debye-Waller-Faktoren relativ richtig ermittelt werden. Dasselbe gilt für die Gitterkonstanten. Aus den angegebenen Werten errechnet sich ein mittlerer Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha} = (25 + 8) \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$, verglichen mit einem Literaturwert von ca. $29 \times 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ /43/. Der große Fehler in $\bar{\alpha}$ beruht zum Teil auf der großen Unsicherheit in der Temperaturangabe.

3. Korund

Für ein internationales Vergleichsprojekt der IUCr über verschiedene Pulverdiffraktometer /26/ wurde eine Messung an einer Standard-Al₂O₃-Probe durchgeführt. Die Auswertung dieser Messung lieferte gleichzeitig ein Beispiel für eine relativ einfache Substanz mit mehreren strukturellen Parametern. Al₂O₃ kristallisiert in der Raumgruppe D_{3d}⁶ - R_{3c}³ und besitzt 2 freie Lagenpa-



Fig. 11. Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für Al_2O_3 bei Zimmertemperatur

parameter (x^{Al} , x^O), 6 anisotrope Temperaturparameter ($B_{11}^{Al} = B_{22}^{Al} = B_{33}^{Al}$, $B_{12}^{Al} = B_{13}^{Al} = B_{23}^{Al}$, $B_{11}^O = B_{22}^O$, B_{33}^O , B_{12}^O , $B_{13}^O = B_{23}^O$) und 2 Gitterparameter (a , α). Das Diagramm (Fig. 11) weist einige überlappende Reflexe auf und kann somit nicht mehr einzeln mit Hilfe von Integralintensitäten ausgewertet werden. Von Hewat sind 2 verschiedene Messungen an der gleichen Standard-Probe mit dem Instrument D1A (ILL - Grenoble) durchgeführt worden /32/ /33/. Die Ergebnisse sind in Tab. IV zusammengestellt. Es zeigt sich

Param.	diese Arbeit	Hewat ¹	Hewat ²
a	5,1284 (5)	5,13448 (5)	5,13450 (4)
α	55,272 (4)	55,270 (1)	55,270 (1)
x^{Al}	0,3524 (3)	0,3522 (1)	0,35222 (7)
x^O	0,5559 (4)	0,5562 (2)	0,55635 (8)
B_{11}^{Al}	0,29 (12)	0,19 (5)	0,22 (2)
B_{12}^{Al}	-0,06 (7)	-0,05 (2)	-0,07 (1)
B_{11}^O	0,22 (7)	0,34 (3)	0,22 (1)
B_{33}^O	0,22 (9)	0,22 (3)	0,15 (2)
B_{12}^O	0,01 (7)	-0,14 (3)	-0,06 (1)
B_{13}^O	-0,13 (4)	-0,08 (1)	-0,06 (1)

¹Hewat/32/. ²Hewat/33/

Tab. IV. Ergebnisse der Verfeinerungen einer Messung am Al_2O_3 und Vergleich mit Werten von Hewat.

i. A. eine innerhalb der Fehlergrenzen sehr gute Übereinstimmung zwischen den 3 Messungen. Die Abweichungen der Gitterkonstanten a lassen sich wiederum auf die Unsicherheit der Wellenlänge zurückführen. Wichtig ist vor allem die große Genauigkeit, mit der die Atomkoordinaten berechnet werden. Hewat /32/ zeigt außerdem, daß diese ausgezeichnet mit den Ergebnissen aus Röntgen-Einkristallmessungen anderer Autoren übereinstimmen. Etwas größere

	x^{Al}	B_{11}^{Al}	B_{12}^{Al}	x^{O}	B_{11}^{O}	B_{33}^{O}	B_{12}^{O}	B_{13}^{O}	c	U	V	W	$2\theta_0$	a	α	P	n^{Al}
x^{Al}	100	-4	-1	18	13	0	-13	1	2	-4	5	-4	0	0	-1	0	1
B_{11}^{Al}	-4	100	-86	-3	-28	-17	34	5	-11	-1	1	0	-5	6	-2	-1	62
B_{12}^{Al}	-1	-86	100	-2	23	13	-24	-9	6	5	-1	1	7	-5	2	5	-30
x^{O}	18	-3	-2	100	22	10	-11	-12	6	4	-2	2	1	0	1	0	0
B_{11}^{O}	13	-28	23	22	100	-14	-70	-4	54	-4	5	-3	4	-2	1	2	-26
B_{33}^{O}	0	-17	13	10	-14	100	28	-69	38	-7	6	-3	0	0	1	0	-22
B_{12}^{O}	-13	34	-24	-11	-70	28	100	-50	-21	3	-2	3	-2	2	1	0	21
B_{13}^{O}	1	5	-9	-12	-4	-69	-50	100	-30	4	-1	1	0	1	-1	0	8
c	2	-11	6	6	54	38	-21	-30	100	-6	6	-3	0	0	0	0	-45
U	-4	-1	5	4	-4	-7	3	4	-6	100	-96	92	0	0	0	4	4
V	5	1	-1	-2	-5	6	-2	-1	6	-96	100	-97	0	0	0	-4	-2
W	-4	0	1	2	-3	-3	3	1	-3	92	-97	100	0	1	0	5	3
$2\theta_0$	0	-5	7	1	4	0	-2	0	0	0	0	0	100	-84	73	76	0
a	0	6	-5	0	-2	0	2	1	0	0	0	1	-84	100	-93	-41	2
α	-1	-2	2	1	1	1	1	-1	0	0	0	0	73	-93	100	37	0
P	0	-1	5	0	2	0	0	0	0	4	-4	5	76	-41	37	100	2
n^{Al}	1	62	-30	0	-26	-22	21	8	-45	4	-2	3	0	2	0	2	100

Tab. V. Korrelationsmatrix für eine Verfeinerung am Al_2O_3

Streuungen und auch größere Fehler weisen die Temperaturparameter auf. Dieses allgemein beobachtete Verhalten wird durch einen Blick auf die Korrelationsmatrix (Tab. V) erklärt. (Die Bezeichnungen für die einzelnen Parameter in der Tabelle sind im Text definiert. n^{Al} ist die Besetzungszahl für die Al-Atome. Im vorliegenden Fall wurde damit praktisch die Streulänge b^{Al} verfeinert, da sie direkt proportional zu n^{Al} ist (vgl. Gl.(11)).) Während die Lageparameter praktisch mit keinem der übrigen Parameter korreliert sind, bestehen zwischen den zu einer Atomsorte gehörenden Temperaturparametern größere Korrelationen. Es fällt auf, daß die Sätze von Parametern, die die Intensitäten (Lage- und Temperaturparameter sowie Skalenfaktor), die Halbwertsbreiten (U,V,W) und die Peaklagen (Gitterkonstanten, $2\theta_0$ und Asymmetrieparameter P) der Gaußkurven bestimmen, völlig unkorreliert sind. Dies Verhalten wird auch bei einer schrittweisen Verfeinerung bestätigt: Eine Änderung der Parameter in einer Gruppe bewirkt kaum eine Änderung der Werte in einer anderen, wenn die Verfeinerung in dieser Gruppe vorher schon konvergiert hat. Auf dieser allgemein beobachteten Unabhängigkeit von strukturellen und instrumentellen Parametern beruht die große Leistungsfähigkeit des Rietveld-Programms.

d) Strukturbestimmungen am K_2SnCl_6 (FRM und ILL)

1. Vorbemerkungen

Die Bestimmung der Zimmertemperaturstruktur des K_2SnCl_6 wurde zuerst von Dickinson (1927) /44/ durchgeführt und später von einigen anderen Autoren mehrmals wiederholt /45/ - /47/. Es besitzt die bekannte K_2PtCl_6 -Struktur (Fig. 12 a), die auch als Anti-Fluorit-Typ beschrieben wird, wobei die Ca^{++} -Kationen durch $(SnCl_6)^-$ -Oktaeder und die F^- -Anionen durch K^+ -Kationen ersetzt sind. Die Struktur ist kubisch flächenzentriert mit der Raumgruppe $O_h^5 - Fm\bar{3}m$. Die $(SnCl_6)$ -Oktaeder sitzen an den Ecken und in den Flächenmitten der kubischen Einheitszelle. Die K-Atome bilden ein primitiv kubisches Gitter mit halber Gitterkonstante, das um $1/4$ in Richtung der Raumdiagonalen verschoben ist. In Fig. 12 a ist nur ein Teil der K-Atome eingezeichnet. Man beachte, daß die K-Käfige abwechselnd mit $SnCl_6$ -Komplexen besetzt oder leer sind. In Fig. 12 b ist noch die Brillouinzone für ein kubisch flächenzentriertes Gitter abgebildet.

Zum Verständnis der Phasenübergänge ist es wichtig, auch die Strukturen unterhalb der Übergangstemperaturen zu kennen. Bisher ist von einigen Autoren /3/ - /8/ lediglich vermutet worden, daß dabei eine Rotation der Oktaeder eine wesentliche Rolle spielen könnte. Eine genaue Strukturbestimmung nach der Phasenumwandlung fehlte jedoch bisher (für alle Substanzen der R_2MX_6 -Gruppe). Da eine geeignete Apparatur zur Bestimmung der Struktur bei tiefen Temperaturen mit Röntgen-Einkristallmethoden nicht zur Verfügung stand, wurde versucht, diese mit Hilfe der Neutronen-Pulvermethode durchzuführen. Eine solche Bestimmung am Einkristall wäre außerdem durch die Bildung von Mehrlingen beim Abkühlen durch die Phasenumwandlung erschwert worden. Lerbscher und Trotter berichten in einer kürzlich erschienenen Arbeit /47/, daß ein Versuch, die Tieftemperaturstruktur von K_2SnCl_6 mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen zu bestimmen, daran scheiterte, daß der Kristall nach dem Durchgang durch die Phasenumwandlung kein Einkristall mehr war. Hier zeigt sich ein Vorteil der Pulvermethode, für die auch die experimentellen Schwierigkeiten (z. B. Bau eines geeigneten Kryostaten) etwas geringer sind.

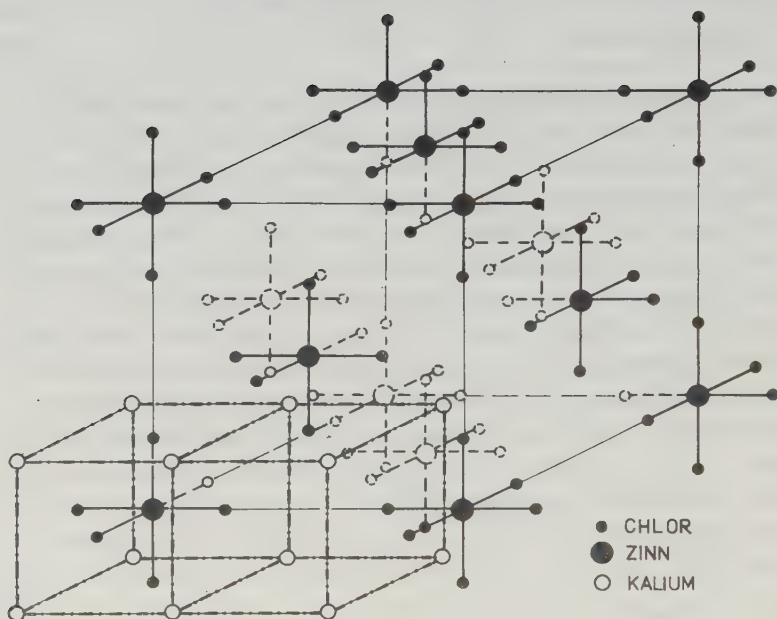


Fig. 12.a) Die Struktur des K_2SnCl_6 (nur ein Teil der K-Atome ist eingezeichnet)

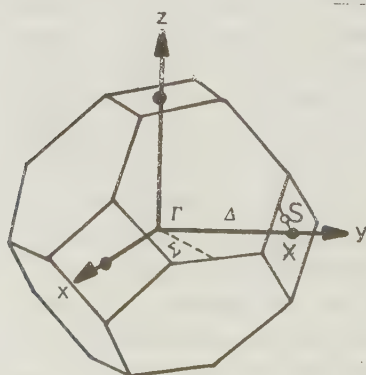


Fig. 12.b) Einige Punkte hoher Symmetrie in der Brillouinzone eines kubisch flächenzentrierten Gitters

Da bei Pulvermessungen praktisch keine direkten Methoden angewendet werden können, muß eine große Anzahl möglicher Strukturmodelle durchprobiert werden. Eine gewisse Auswahl solcher möglichen Strukturen liefert die Landau-Theorie der Phasenübergänge /48/ (Untergruppenbedingung, Zuordnung zu nur einer irreduziblen Darstellung, Verschwinden der Invarianten 3. Ordnung (nur bei Phasenübergängen 2. Art), Auftreten nur an hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone). Allerdings ist diese Auswahl im vorliegenden Fall wegen der hohen Symmetrie der Ausgangsstruktur und dem Aufeinanderfolgen von 2 Phasenübergängen immer noch sehr groß. Einige weitere Einschränkungen ergaben sich aus der Beobachtung von Auslöschungen und Aufspaltungen der Reflexe. So konnte z. B. aus dem Auftreten von Überstrukturreflexen auf eine Kondensation am X-Punkt geschlossen werden. Es wurden u. a. Strukturen in den Raumgruppen D_2^2 (von Markstein und Novotny /49/ für K_2SnBr_6 vorgeschlagen), C_{4h}^4 , D_{2h}^{12} , D_{2h}^{18} , D_2^3 , C_{2h}^6 und C_{2h}^5 zu verfeinern versucht. Nicht untersucht wurden Strukturen, die überhaupt keine Verdrehung der Oktaeder beinhalten, da die Rotation nicht nur von den oben erwähnten Autoren, sondern auch durch die Interpretation des diffusen Streaksystems bei Röntgen-Einkristallaufnahmen (Ihringer /9/, s. auch unten) favorisiert wird.

Eine Berechnung der Strukturaktoren bei allen möglichen Verdrehungen der (als starr angenommenen) Oktaeder zeigte schließlich, daß die Intensitäten der Reflexe in der Tieftemperaturphase nur durch eine Überlagerung von Drehungen am X- und am Γ -Punkt interpretiert werden können. Während die meisten der untersuchten Modelle aufgrund der ungenügenden Anpassung mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnten, lieferten zwei Strukturen in den Raumgruppen C_{2h}^6 (1. Drehung am X-Punkt um $[001]$, 2. Drehung am Γ -Punkt um $[010]$) und C_{2h}^5 (1. Drehung wie C_{2h}^6 , 2. Drehung am Γ -Punkt um $[1\bar{1}0]$) fast gleich gute Ergebnisse. Eine Unterscheidung war letztlich nur möglich durch sehr geringe Abweichungen bei wenigen hochindizierten Reflexen, die durch die gute Auflösung des Instruments D1A bei hohen Beugungswinkeln beobachtet werden konnten. Die Wahl von C_{2h}^5 als wahrscheinlich richtige Raumgruppe wird bestätigt durch berechnete und mit der wesentlich höheren Auflösung des Guinierdiffraktometers von Ihringer /50/ beobachte-

te Intensitätsverhältnisse von Reflexen (z. B. am (444)), die mit Neutronen nicht mehr separiert werden konnten. C_{2h}^5 wurde auch von Brown /51/ für die Zimmertemperaturstruktur von K_2TeBr_6 gefunden.

Aufgrund dieser Struktur und der Beobachtung, daß schon die 1. Phasenumwandlung am X-Punkt geschieht (Überstrukturreflexe), muß aus gruppentheoretischen Überlegungen nach Landau die Zwischenphase die Raumgruppe D_{4h}^6 besitzen: Folgende Untergruppenbeziehungen führen von O_h^5 nach C_{2h}^5 :

$$O_h^5 \rightarrow D_{4h}^{17}(z) \rightarrow D_{4h}^6(k) \rightarrow D_{2h}^{12}(z) \rightarrow C_{2h}^5(z).$$

Dabei bedeutet z eine zellengleiche und k eine klassengleiche Untergruppe. Die Raumgruppe D_{4h}^{17} kann ausgeschlossen werden, da sie die Ordnung der Gruppe um einen Faktor 3 erniedrigt (sie entspräche außerdem einer Kondensation am Γ -Punkt). Weiterhin fordert die Landau-Theorie, daß nur eine irreduzible Darstellung für den Phasenübergang verantwortlich ist. Um direkt zur orthorhombischen Raumgruppe D_{2h}^{12} zu gelangen, wären jedoch 2 irreduzible Darstellungen nötig ($A_{2g} + B_{2g}$; vgl. Fig.41), sodaß für die Zwischenphase nur die tetragonale Raumgruppe D_{4h}^6 übrig bleibt. Diese Überlegungen gelten nur, wenn der 1. Phasenübergang 2. Ordnung ist, was aber durch die Einkristallmessungen (vgl. Kap.IVc) nahegelegt wird.

2. Messungen und Ergebnisse

Am MAN I (FRM) bzw. am D1A (ILL - zusammen mit A. Hewat) wurden eine Reihe von Messungen am K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen (Zimmer-, Stickstoff- und Heliumtemperatur, bzw. 190, 250, 259, 265 und 280 K) durchgeführt und mit dem Rietveld-Programm ausgewertet. Für die Messungen am MAN I wurde ein leicht modifizierter Heliumkryostat der Fa. Hofman Laboratories Inc. (Beschreibung in /52/) benutzt, während am D1A ein regelbarer Standard-Kryostat des ILL von der Fa. Thor verwendet wurde. Die Temperaturangaben bei letzterem dürften fehlerhaft sein (eine Absoluteichung erfolgte nicht), da das Auftreten der Zwischenphase bei nominell 265 K beobachtet wurde, andere Messungen mit besserer Temperatureichung aber einen Bereich zwischen 255 und 261 K ergeben. Die richtige Zuordnung kann durch eine Betrachtung der Überstrukturreflexe belegt werden.

K_2SnCl_6 $T=280K$
isotrope Temperaturparameter

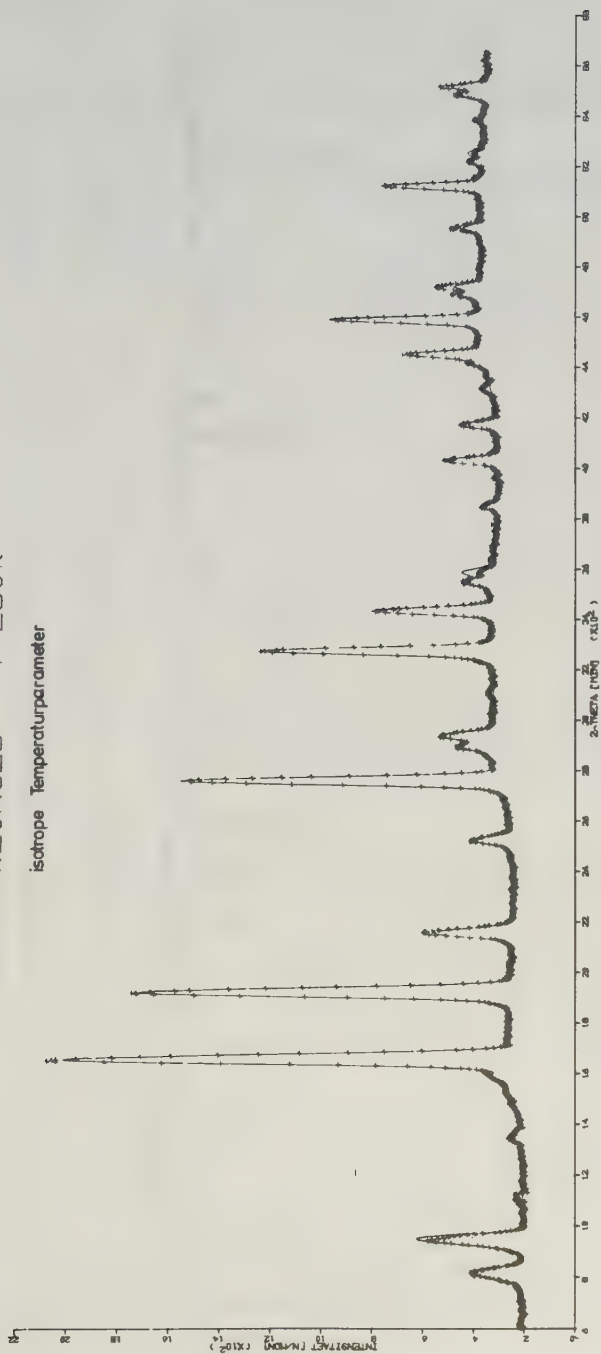


Fig. 13.a) Gemessenes (Kreuze) und berechnetes (ausgezogene Linie) Pulverdiagramm für K_2SnCl_6 bei $T = 280 K$ bei Verfeinerung mit isotropen Temperaturparametern

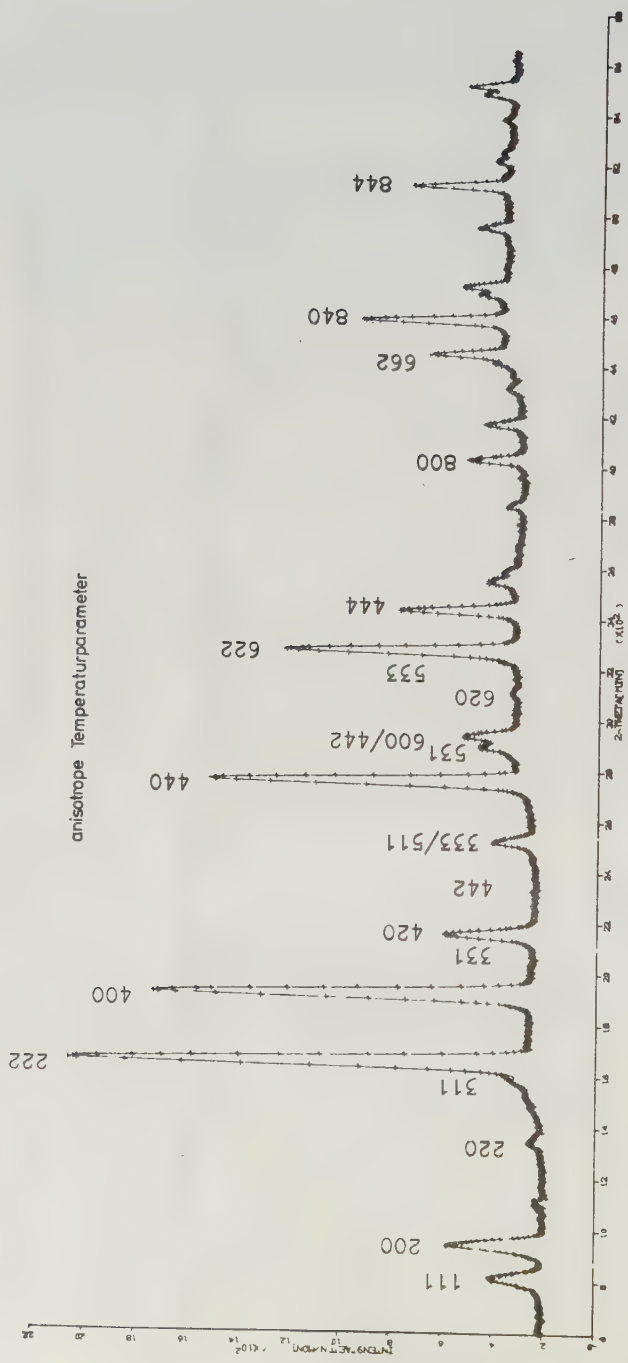


Fig. 13.b) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für K_2SnCl_6 bei $T = 280$ K bei Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren

K ₂ SnCl ₆ - Phase III (280 K)					
Zelldaten					
System		kubisch			
Raumgruppe		Fm $\bar{3}$ m (O _h ⁵)			
a = b = c		9,9877 $\pm$ 0,0005 Å			
Atomkoordinaten					
Atom		x	y	z	Std.Abw.
8 K	in (c)	0,25	0,25	0,25	-
4 Sn	in (a)	0	0	0	-
24 Cl _{1,2,3}	in (e)	0,2412	0	0	$\pm$ 0,0002
Hauptachsenkomponenten der Temperaturfaktoren					
		Cosinus des Winkels mit			
Atom	B[Å ²]	a	b	c	
K	3.8 (2)	-	isotrop	-	
Sn	1.3 (1)	-	isotrop	-	
Cl _{1,2,3}	1,4 (1)	1	0	0	
	6,0 (1)	0	1	0	
	6,0 (1)	0	0	1	
52 unabhängige Reflexe. R-Faktor: 2,4 % (5 freie Parameter)					
R-Faktor für isotrope Verfeinerung: 6,8 % (4 freie Parameter)					

Tab. VI Ergebnisse der Verfeinerung einer Messung am K₂SnCl₆
bei T = 280 K (Raumgruppe O_h⁵)

Auf eine Berücksichtigung der Mehrfachstreuung wurde verzichtet, da sich diese im Rahmen der Statistik auch bei den wesentlich stärker streuenden Substanzen Pb und Ge nicht bemerkbar machte. Ebenso konnte eine Absorptionskorrektur vernachlässigt werden: Experimentell wurde ein Wert $\mu_R = 0,20$ (theoretisch 0,22) gefunden. Damit ist die Variation der Intensitäten mit 2θ über den gemessenen Winkelbereich nach den Int. Tab. IV/39/ kleiner als 2 %. Für diese Verhältnisse läßt sich der Absorptionsanteil gut durch ein Gesetz der Form $\exp(-2B' \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$ anpassen, so daß sich eine scheinbare Erniedrigung des Temperaturparameters B ergibt. Diese beträgt jedoch nur ca. $0,02 \text{ \AA}^2$ und ist damit wesentlich kleiner als die berechneten Fehlerangaben für B.

Im folgenden soll zunächst nur je ein Beispiel für die 3 Phasen ausführlicher besprochen werden. Die Bezeichnung der Phasen I ($T < T_{c2} \approx 255 \text{ K}$), II ($T_{c2} < T < T_{c1} \approx 261 \text{ K}$) und III ($T > T_{c1}$) wurde von Jeffrey /6/ übernommen (s. Fig. 1 b). Über einen Teil der am D1A gewonnenen Ergebnisse ist schon in einem ILL-Report /53/ und in einem Vortrag auf der 16. Diskussionstagung der AGKr in Braunschweig (1976) /12/ berichtet worden.

Phase III (0_h^5 , $T = 280 \text{ K}$)

In Fig. 13 sind die gemessenen (Kreuze) und berechneten (ausgezogene Linie) Pulverdiagramme abgebildet, und zwar in Teil (a) für eine Anpassung mit isotropen und in Teil (b) mit anisotropen Temperaturparametern. Das Diagramm in Teil (a) weist einige deutliche Abweichungen vor allem bei höheren Beugungswinkeln auf, während die ausgezeichnete Anpassung in Teil (b) zeigt, daß zumindest eine relativ starke Anisotropie der thermischen Ellipsoide auch eindeutig aus Pulverdaten gewonnen werden kann. Dies wird durch die berechneten R-Faktoren (vgl. Tab. VI) bestätigt. Durch die Einführung nur eines einzigen weiteren freien Parameters (B_{11} und $B_{22} = B_{33}$, statt B(isotrop)) sinkt R_I von 6,8 % auf 2,4 %! Die Abweichungen bei kleinen 2θ sind durch die starke Asymmetrie der Linien bedingt, deren Einfluß auf die berechneten Parameter bereits auf S. 45 diskutiert wurde.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. VI zusammengestellt. Auffällig ist die starke Anisotropie der Temperaturparameter für Cl, die auf eine starke Bewegung der Cl-Atome senkrecht zur Sn-Cl-Bindungsrichtung hinweist. Dieses Bild ist konsistent mit ei-

K₂SnCl₆ T=265K

isotrope Temperaturparameter

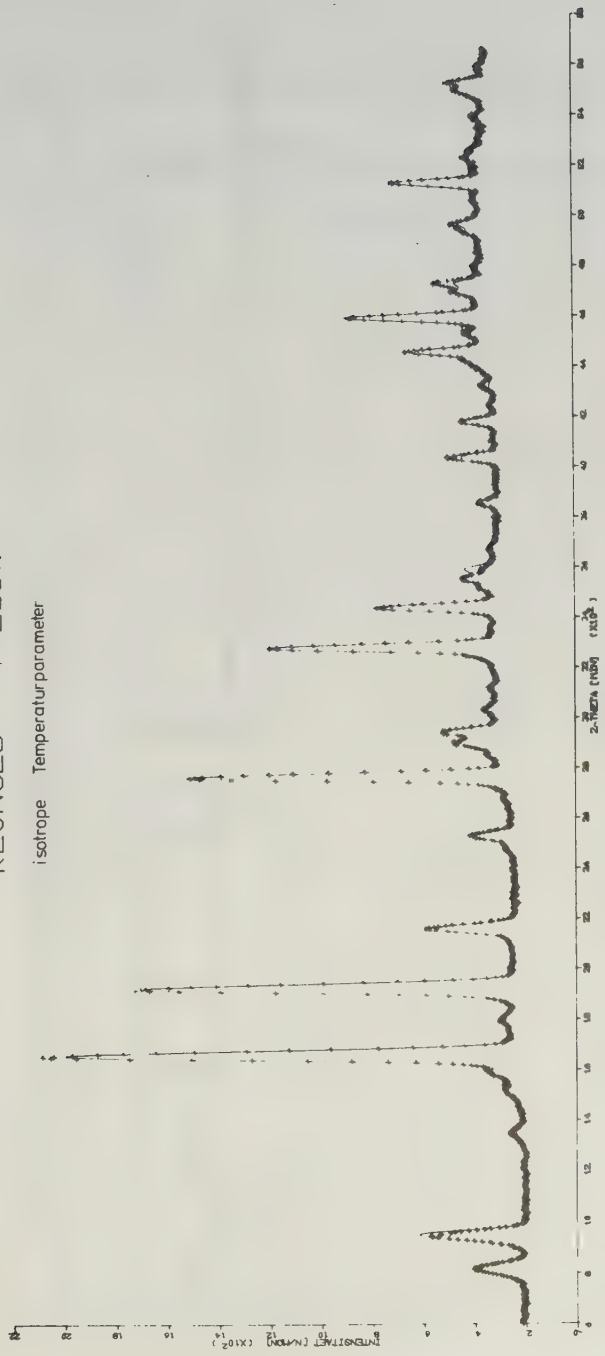


Fig. 14.a) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für K₂SnCl₆ bei T = 265 K bei Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren

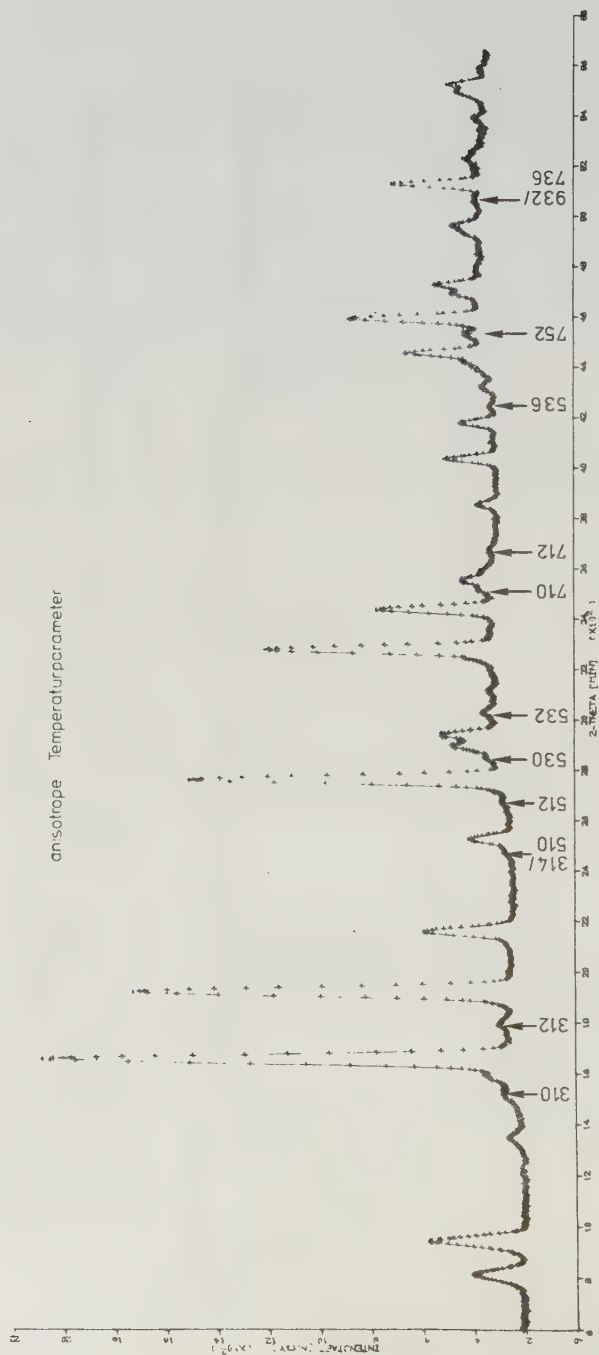


Fig. 14.b) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für K_2SnCl_6 bei $T = 265\text{ K}$ bei Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern. Die Lage einiger Überstrukturreflexe ist durch Pfeile angedeutet.

K ₂ SnCl ₆ - Phase II (265 K)					
Zelldaten					
System		tetragonal			
Raumgruppe		P4/mnc (D _{4h} ⁶)			
a = b		7,0577 ± 0,0007 Å			
c		9,9784 ± 0,0016 Å			
Atomkoordinaten					
Atom		x	y	z	Std.Abw.
4 K	in (d)	0,5	0	0,25	-
2 Sn	in (a)	0	0	0	-
8 Cl _{1,2}	in (h)	0,2511	0,2217	0	± 0,0004
4 Cl ₃	in (e)	0	0	0,2523	± 0,0005
Hauptachsenkomponenten der Temperaturfaktoren					
Atom	B[Å ²]	a	b	c	
K	3,4 (1,4)	0,997	0,079	0	
	1,3 (1,4)	0,079	-0,997	0	
	4,8 (3,0)	0	0	1	
Sn	0,8 (3)	1	0	0	
	0,8 (3)	0	1	0	
	2,2 (7)	0	0	1	
Cl _{1,2}	3,5 (3)	0,774	-0,633	0	
	1,2 (2)	0,633	0,744	0	
	6,0 (5)	0	0	1	
Cl ₃	6,3 (6)	1	0	0	
	6,3 (6)	0	1	0	
	0,8 (3)	0	0	1	
227 unabhängige Reflexe, R-Faktor : 3,7 % (14 freie Parameter)					
R-Faktor für isotrope Verfeinerung: 7,3 % (7 freie Parameter)					

Tab VII. Ergebnisse der Verfeinerung einer Messung am K₂SnCl₆
bei T = 265 K (Raumgruppe D_{4h}⁶)

ner vermuteten starken Librationsschwingung der (starren) Oktaeder. - Es sei noch erwähnt, daß alle erhaltenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen mit denen übereinstimmen, die auch von Ihringer /9/ und anderen Autoren /46/ /47/ mit Röntgen-Einkristallmethoden gewonnen wurden.

Phase II (D_{4h}^6 , $T = 265$ K)

Für die Zwischenphase bestätigt sich die vermutete tetragonale Struktur in der Raumgruppe $D_{4h}^6 - P4/mnc$, die im wesentlichen in einer Drehung der Oktaeder um die $[001]$ -Achse besteht, wobei die Oktaeder in Ebenen senkrecht zur c-Achse gleichsinnig drehen, während in aufeinanderfolgenden Ebenen die Drehrichtung umgekehrt wird. Dieses Verhalten entspricht einer Kondensation am X-Punkt der Brillouinzone.

Die gemessenen und berechneten Pulverdiagramme sind in Fig. 14 wieder für isotrope (Teil (a)) und anisotrope (Teil (b)) Verfeinerung dargestellt. Einen guten Hinweis darauf, daß die richtige Struktur gewählt wurde, liefert die Tatsache, daß neben der guten Anpassung für anisotrope Temperaturparameter bei der "isotropen" Verfeinerung dieselben Abweichungen auftreten, wie bei dem Diagramm für Phase III (vgl. Fig. 13 a).

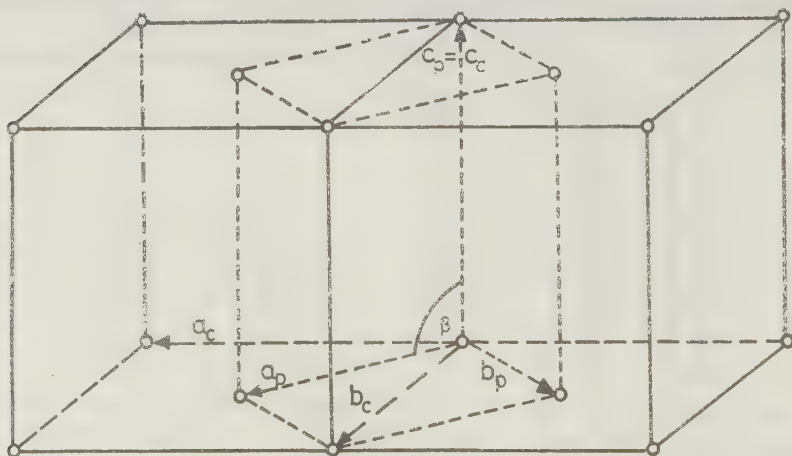


Fig. 15. Primitive Aufstellung eines basis-flächenzentrierten tetragonalen Gitters ($\underline{a}_p = (\underline{a}_c + \underline{b}_c)/2$, $\underline{b}_p = (\underline{b}_c - \underline{a}_c)/2$, $\underline{c}_p = \underline{c}_c$). Der in der monoklinen Struktur benutzte Winkel β ist ebenfalls eingetragen.

K₂SnCl₆ T = 190 K

isotrope Temperaturparameter

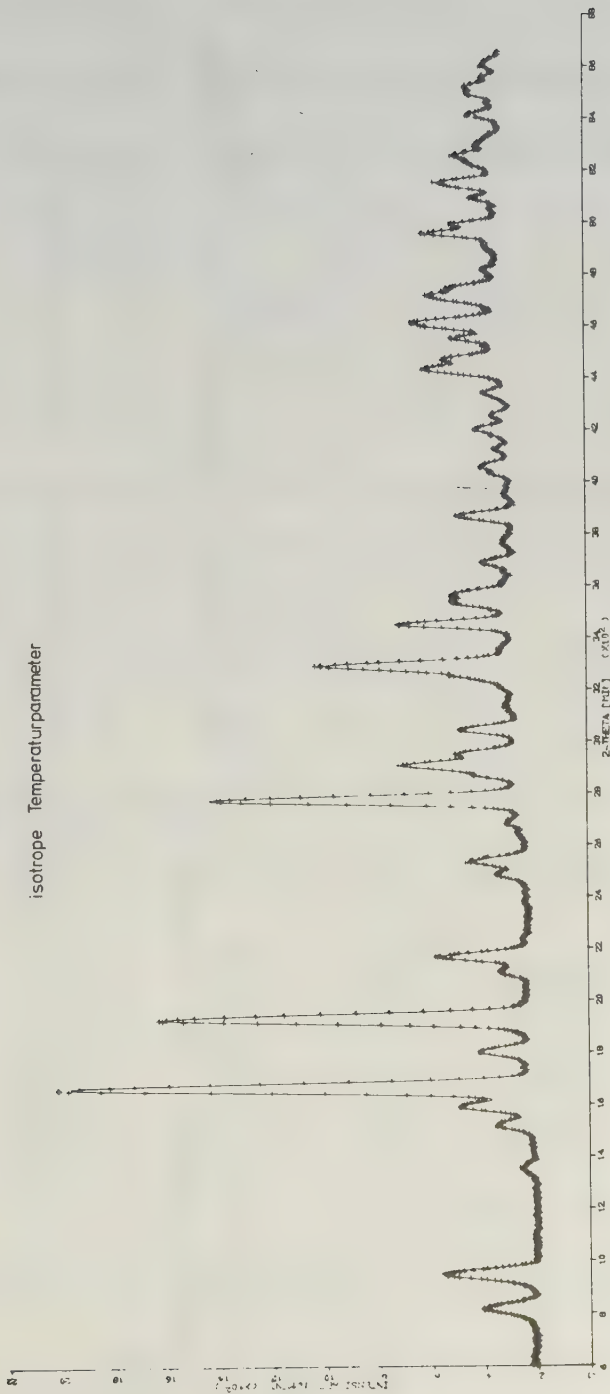


Fig. 16.a) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für K₂SnCl₆ bei T = 190 K bei Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren

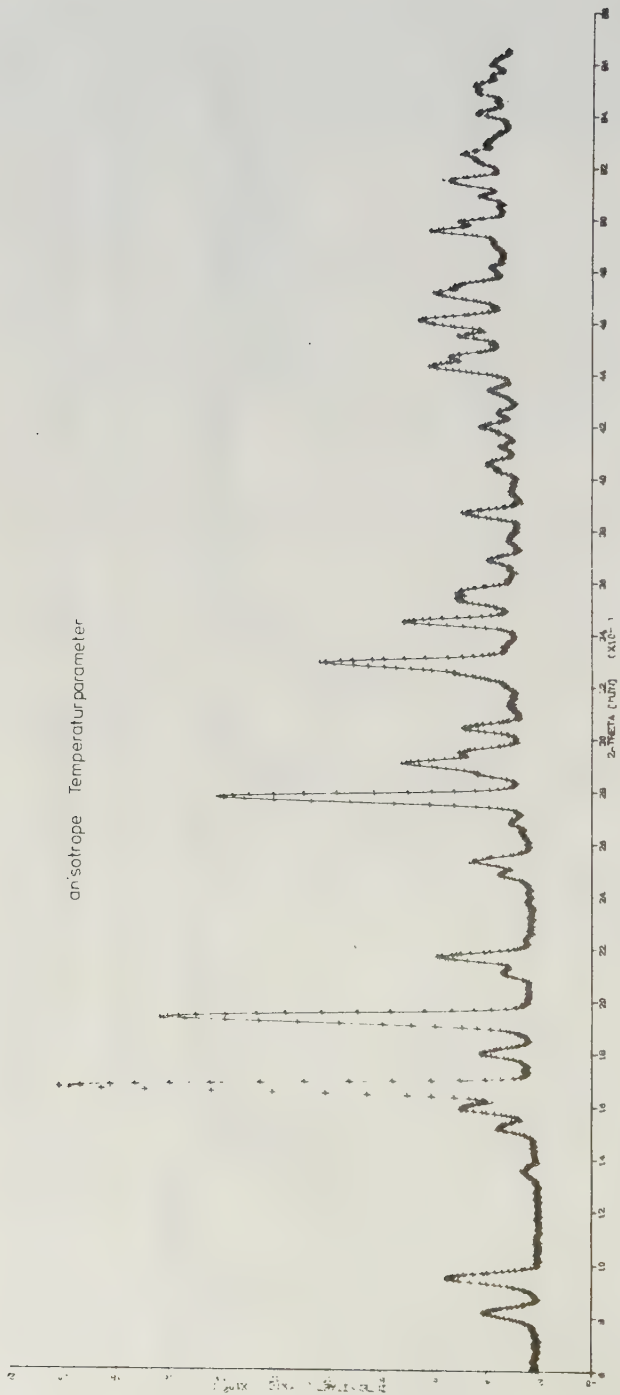


Fig. 16.b) Gemessenes und berechnetes Pulverdiagramm für K_2SnCl_6 bei $T = 190\text{ K}$ bei Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern

K_2SnCl_6 - Phase I (190 K)

Zelldaten

System	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (C_{2h}^5)
a	7,024
b	7,013 $\pm 0,001$ Å
c	9,988
β	90,13 $\pm 0,01$ °

Atomkoordinaten

Atom		x	y	z	Std. Abw.
4 K	in (e)	0,515	0,023	0,242	$\pm 0,003$
2 Sn	in (a)	0	0	0	-
4 Cl ₁	in (e)	0,270	0,213	-0,020	$\pm 0,002$
4 Cl ₂	in (e)	0,214	-0,272	-0,017	$\pm 0,002$
4 Cl ₃	in (e)	0,040	0,001	0,241	$\pm 0,001$

Hauptachsenkomponenten der Temperaturfaktoren

Atom	B[Å ²]	a	b	c
K	1,9 (2)	-	isotrop	-
Sn	0,9 (1)	-	isotrop	-
Cl ₁	1,7 (5)	0,571	-0,518	-0,637
	1,0 (5)	0,654	0,756	-0,028
	4,0 (5)	0,496	-0,400	0,771
Cl ₂	1,9 (5)	0,906	-0,113	-0,407
	0,7 (5)	0,057	-0,922	0,383
	3,5 (5)	0,419	-0,370	0,829
Cl ₃	3,2 (5)	0,563	0,749	-0,348
	2,0 (5)	0,826	-0,503	0,253
	0,0 (5)	-0,014	0,431	0,902

684 unabhängige Reflexe, R-Faktor: 1,9 % (29(39) freie Param.)
R-Faktor für isotrope Verfeinerung: 3,1 % (14 freie Param.)

Durch die alternierende Drehung der Oktaeder wird die Zahl der Moleküle in der primitiven Einheitszelle verdoppelt, d. h. aus der F-zentrierten wird eine C-zentrierte Zelle. Diese wird üblicherweise durch eine P-Zelle beschrieben. Die Orientierung dieser Zelle relativ zur alten kubischen ist in Fig. 15 gezeichnet. Die c-Achse bleibt dieselbe, während die neuen a, b-Achsen in die Richtung der Flächendiagonalen der kubischen a-b-Ebene zeigen. In Tab. VII sind die berechneten Parameter angegeben. Innerhalb der Fehlergrenzen ist $a\sqrt{2} = b\sqrt{2} \approx c$, d. h. trotz tetragonalen Symmetrie bleibt die Metrik der alten Zelle kubisch. Dies wird durch die Messungen der Gitterkonstanten von Ihringer /9/ bestätigt. Zusätzlich zur Drehung der Oktaeder tritt eine leichte Verzerrung in Richtung der c-Achse ein. Bei der anisotropen Verfeinerung werden 7 zusätzliche freie Parameter eingeführt. Dadurch sinkt der R-Faktor von 7,3 % auf 3,7 %. Allerdings beruht diese Erniedrigung praktisch allein auf den Parametern für Cl, während diejenigen für K und Sn fast keine Verbesserung bringen. Man beachte dazu die sehr großen Standardabweichungen (vor allem für K); beide sind innerhalb der Fehlergrenzen isotrop. Außerdem zeigen sich sehr große Korrelationen zwischen B_{11}^K und B_{33}^K ($\approx 98\%$) und zwischen B_{11}^{Sn} und B_{33}^{Sn} ($\approx 91\%$). Die große Unsicherheit, mit der die B_{ik}^K und B_{ik}^{Sn} bestimmt werden, dürfte auch damit zusammenhängen, daß die Streukraft der 6 Cl-Atome wesentlich größer ist als die der beiden K- und des Sn-Atoms (Verhältnis ca. 9 : 1 : 1). Für die Anisotropie der Cl-Parameter ergibt sich praktisch dasselbe Verhalten wie in Phase III: die Bewegung ist stark senkrecht zur Bindungsrichtung Sn-Cl und normal parallel dazu.

Phase I (C_{2h}^5 , T = 190K)

Unterhalb der 2. Umwandlung ergibt sich eine monokline Struktur in der Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_1/n$. Es wurde diese Aufstellung gewählt und nicht die in den Int. Tab. I/39/ angegebene $P2_1/c$, um die in Fig. 15 eingeführte Zelle beizubehalten. Man erhält die Aufstellung $P2_1/n$ aus $P2_1/c$ durch die Transformation

$$\underline{a}' = \underline{a}, \underline{b}' = \underline{b}, \underline{c}' = \underline{a} + \underline{c}.$$

Zusätzlich zur Drehung um $[001]$ tritt jetzt eine weitere Drehung aller Oktaeder in Phase um die kubische $[1\bar{1}0]$ -Achse ($[010]$ in der

tetragonalen Aufstellung) auf. Dies entspricht einer Kondensation am Γ -Punkt. Dabei wird die Verzerrung wieder aufgehoben, und die Cl-Atome bilden innerhalb der Fehlergrenzen einen regulären Oktaeder.

Die gemessenen und berechneten Profile zeigt Fig. 16. Hier ist der Unterschied zwischen den beiden Anpassungen nicht mehr so deutlich wie vorher. Auch für die isotrope Verfeinerung (Teil (a)) weisen die Diagramme nur sehr kleine Abweichungen auf. Dies hängt damit zusammen, daß die Anisotropie selbst etwas geringer und außerdem die Zahl der freien Parameter erheblich größer geworden ist. Daß eine Verfeinerung der B_{ik}^{Cl} trotzdem vernünftig ist, zeigt eine Betrachtung des R-Faktor-Verhältnisses (3,1 % : 1,9 %) mit Hilfe des Signifikanz-Tests nach Hamilton /54/ : der Signifikanzgrad beträgt über 99,5 %! Andererseits bringt eine zusätzliche Verfeinerung der B_{ik}^K und B_{ik}^{Sn} praktisch keine Verbesserung des R-Faktors und liefert außerdem unsinnige Werte (z. T. negative Eigenwerte). In Tab. VIII sind daher für K und Sn nur isotrope Temperaturparameter angegeben. Die thermischen Ellipsoide für Cl zeigen immer noch eine deutliche Anisotropie senkrecht zur Sn-Cl-Bindung, wenn auch die mittleren Auslenungsquadrate etwas geringer geworden sind ($\sqrt{\overline{u^2}} \approx 5^\circ$ gegenüber ca. 7° in Phase III). Zusätzlich zur Änderung der Cl-Lagen werden jetzt auch die K-Atome aus ihrer $1/4$ -Lage verschoben. Größere Korrelationen ($> 70\%$) bestehen zwischen x^{Cl1} und y^{Cl2} (86 %), x^{Cl2} und y^{Cl1} (88 %) sowie B_{12}^{Cl1} und B_{12}^{Cl2} (86 %).

Die Metrik ist nicht mehr kubisch ($a(\text{pseudokub.}) = b(\text{pseudokub.}) = 9,926 \text{ \AA}$, $c = 9,988 \text{ \AA}$) und es tritt eine geringe monokline Verzerrung auf (der hier benutzte monokline Winkel β ist in Fig. 15 eingetragen). Die relativen Aufspaltungen und der monokline Winkel stimmen wiederum mit den Messungen der Gittermetrik von Ihringer /9/ überein.

3. Diskussion der Strukturen - Korrektur für thermische Bewegung

Zum Vergleich sind in Fig. 17 alle 3 Strukturen in einer Projektion auf die a-b-Ebene dargestellt, aus der die Orientierung der Oktaeder sowie die Verschiebung der K-Atome hervorgeht. In Tab. IX sind die Ergebnisse der oben besprochenen Verfeinerungen auf die

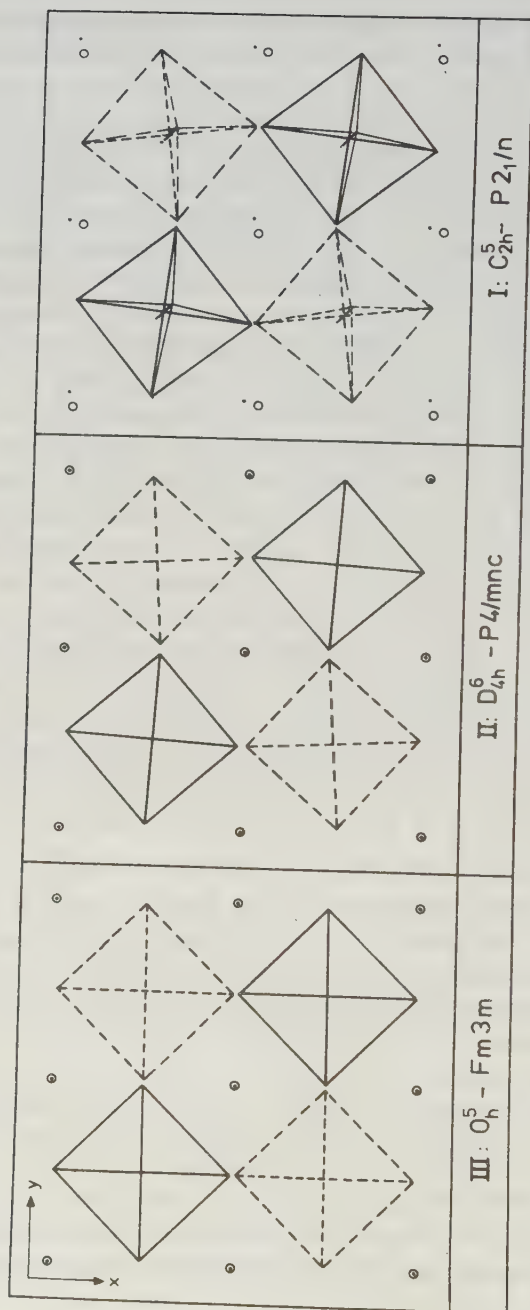


Fig. 17. Lage der Cl_6 -Oktaeder und der K-Atome in den 3 Phasen des K_2SnCl_6 (Projektion auf die a-b-Ebene). Die gestrichelt gezeichneten Oktaeder liegen in der Höhe $1/2 c$, die durch Punkte gekennzeichneten K-Atome in $1/4 c$ und die durch offene Kreise dargestellten K-Atome in $3/4 c$.

K_2SnCl_6	T = 280 K		T = 265 K		T = 190 K	
	isotrop	anisotrop	isotrop	anisotrop	isotrop	anisotrop
r_1 (Sn - Cl ₁)					2,443 (10)	2,427 (15)
r_2 (Sn - Cl ₂)					2,433 (10)	2,436 (15)
r_3 (Sn - Cl ₃)					2,433 (6)	2,417 (6)
$\bar{r}$	2,408	2,409	2,415	2,415	2,436	2,424
$\chi(r_1, r_2)$						
$\chi(r_1, r_3)$	90	90	90	90	87,0 (3)	89,5 (4)
$\chi(r_2, r_3)$					89,3 (4)	89,9 (5)
r_1 - korr.					89,7 (3)	89,6 (4)
r_2 - korr.						2,430 (15)
r_3 - korr.						2,444 (15)
$\bar{r}$ - korr.						2,426 (6)
		2,433 (2)				2,433
φ_1 [001]	0	0	3,52 (5)	3,55 (5)	6,84 (10)	6,73 (5)
φ_2 [110]	0	0	0	0	6,25 (10)	6,44 (5)

Tab. IX. Abstände (in Å) und Winkel (in °) im SnCl₆-Oktaeder vor und nach der Korrektur für thermische Bewegung, sowie Drehwinkel des gesamten Oktaeders (in °)

absoluten Abstände und Winkel im SnCl_6 - Oktaeder umgerechnet worden. Man erkennt, daß die Ortsparameter im allgemeinen nicht davon abhängen, ob mit isotropen oder anisotropen Temperaturparametern verfeinert wurde. Eine Ausnahme bildet der Winkel zwischen r_1 und r_2 in Phase I, der außerdem auch für die anisotrope Verfeinerung leicht von 90° abweicht. Ähnliche Schwierigkeiten treten auch bei den übrigen Messungen (bei anderen Temperaturen) in Phase I auf. Es läßt sich jedoch nicht eindeutig entscheiden, ob diese Abweichungen wirklich signifikant sind, da wie oben erwähnt, zwischen den x- und y-Komponenten der beiden Atome sehr große Korrelationen beobachtet werden.

Trotz der Verzerrung der Oktaeder in Phase II wurde für alle Strukturen ein mittlerer Sn-Cl-Abstand ($\bar{r}$) berechnet. Dieser scheint zunächst mit sinkender Temperatur anzusteigen. Tatsächlich ist jedoch bei der hier vorliegenden starken (anisotropen) Schwingung eine Korrektur für die thermische Bewegung notwendig (s. z. B. /55/ /56/). Bei der Verfeinerung wird üblicherweise der Schwerpunkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome bestimmt, der aber im Falle einer starken Libration nicht den tatsächlichen Bindungsabstand wiedergibt, da sich das Atom auf einem Kreisbogen bewegt (s. Fig. 18).

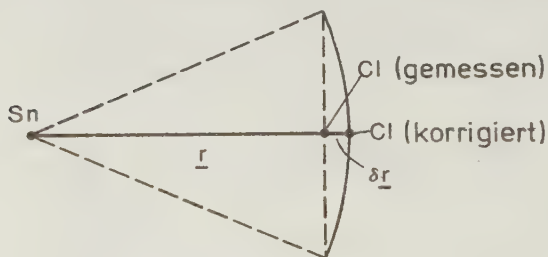


Fig. 18.
Zur Korrektur des Sn-Cl-Abstands für die Librationsschwingung des Oktaeders

Unter der Annahme eines starren Oktaeders läßt sich die Auslenkung $\underline{u}(\alpha)$ eines Atoms (α) ausdrücken als

$$\underline{u}(\alpha) = \underline{u} + \underline{\Theta} \times \underline{r}(\alpha) \quad (18)$$

wobei $\underline{u}$ bzw. $\underline{\Theta}$ die Translations- bzw. Librationsverschiebung be-

schreiben. Das Vektorprodukt läßt sich mit Hilfe der antisymmetrischen Matrix

$$\underline{\underline{R}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 0 & r_3 & \bar{r}_2 \\ \bar{r}_2 & 0 & r_1 \\ r_3 & \bar{r}_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

(r_1 , r_2 und r_3 sind die kartesischen Komponenten von $\underline{r}(\alpha)$) in Matrixschreibweise umformen:

$$\underline{u}(\alpha) = \underline{u} + \underline{\underline{R}}(\alpha) \cdot \underline{\theta} \quad (20)$$

Damit spaltet die berechnete Matrix der Temperaturfaktoren

$$\underline{\underline{B}}(\alpha) = 8 \pi^2 \langle \underline{u}(\alpha) \underline{u}^T(\alpha) \rangle \quad (21)$$

für zentrosymmetrische Strukturen auf in

$$\underline{\underline{B}}(\alpha) = \underline{\underline{T}} + \underline{\underline{R}}(\alpha) \underline{\underline{L}} \underline{\underline{R}}^T(\alpha) \quad (22)$$

mit

$$\underline{\underline{T}} = 8 \pi^2 \langle \underline{u} \underline{u}^T \rangle \quad (23a)$$

$$\underline{\underline{L}} = 8 \pi^2 \langle \underline{\theta} \underline{\theta}^T \rangle \quad (23b)$$

Für die Korrektur der Bindungslänge (vgl. Fig. 18) erhält man schließlich

$$\delta \underline{r}(\alpha) = -\frac{1}{2} \left[(\text{Sp } \underline{\underline{L}}) \underline{r}(\alpha) - \underline{\underline{L}} \underline{r}(\alpha) \right], \quad (24)$$

wobei $\text{Sp } \underline{\underline{L}}$ die Spur der Matrix $\underline{\underline{L}}$ bedeutet.

$\underline{\underline{L}}$ und $\underline{\underline{T}}$ können im Prinzip aus Gl. (22) bestimmt werden. Dazu muß man berücksichtigen, daß für die Elemente von $\underline{\underline{B}}(\alpha)$ Zwangsbedingungen gelten, die durch die Punktsymmetrie am Ort des Atoms gegeben sind, während für $\underline{\underline{T}}$ und $\underline{\underline{L}}$ die Punktsymmetrie im Schwerpunkt des Moleküls ausschlaggebend ist. Damit ergibt sich in Phase III eine eindeutige Lösung für $\underline{\underline{T}}$ und $\underline{\underline{L}}$, während in den Phasen I und II überbestimmte Gleichungssysteme entstehen, die mit der Gauß'schen Methode der kleinsten Quadrate gelöst werden können. In beiden Fällen ergibt sich eine einigermaßen befriedigende Anpassung. Dies ist ein guter Hinweis darauf, daß die Annahme starrer Oktaeder

näherungsweise gerechtfertigt ist. Sie wird weiterhin gestützt durch die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den (isotropen) Temperaturparametern für Sn und den aus Gl. (22) ermittelten (isotropen) Translationsanteilen für Cl (vgl. Tab.X). D. h. die Bewegung wird hauptsächlich durch die externen Gitterschwingungen bestimmt, während die internen Moden des (SnCl_6) -Oktaeders offenbar eine untergeordnete Rolle spielen.

$T[\text{K}]$	$B^{\text{Sn}}[\text{\AA}^2]$	$B_T^{\text{Cl}}[\text{\AA}^2]$
280	1.3	1.4
265	1.2	1.1
190	0.9	0.8

Tab. X.

Isotrope Temperaturfaktoren für Sn und den Schwerpunkt des Cl_6 -Komplexes.

Die mit Hilfe von Gl.(24) korrigierten Bindungslängen sind ebenfalls in Tab.IX eingetragen. Man erkennt, daß die gemittelten Abstände jetzt vollkommen übereinstimmen, d. h. das Volumen des Oktaeders hängt nicht von der Temperatur (bzw. der Phase) ab. In Tab.IX sind außerdem noch die Winkel angegeben, um die die Okta-

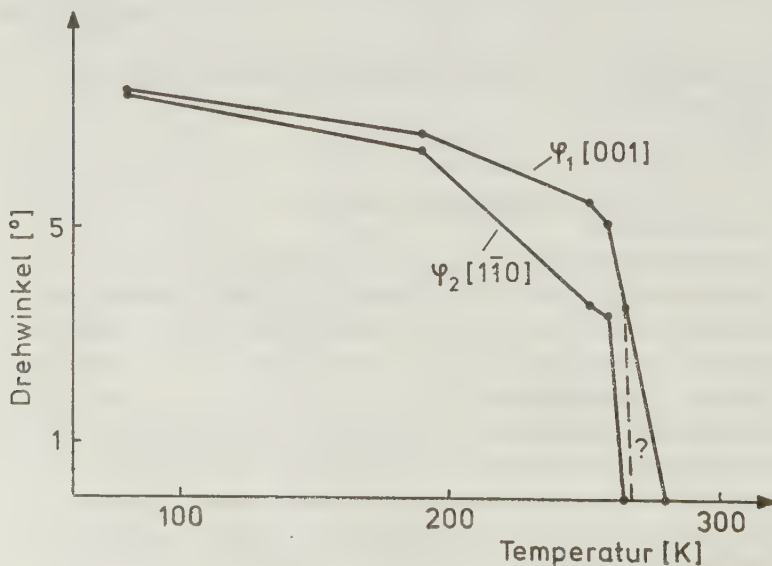


Fig. 19. Temperaturabhängigkeit der Drehwinkel der Cl -Oktaeder um die $[001]$ -Achse (φ_1) und die $[110]$ -Achse (φ_2)

eder um die $[001](\varphi_1)$ - bzw. $[1\bar{1}0](\varphi_2)$ - Achse verdreht sind. (φ_1 und φ_2 sind die Ordnungsparameter für die beiden Phasenübergänge - vgl. Kap. V.) Die Ergebnisse der Messungen bei den übrigen Temperaturen unterscheiden sich von den besprochenen Beispielen nur durch die Größe dieser Drehwinkel: sie wachsen mit abnehmender Temperatur. Dieses Verhalten ist in Fig. 19 dargestellt. Die eingezeichnete Verbindungslinie zwischen den einzelnen Messpunkten stellt nur eine Hilfe für das Auge dar.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die hier vorgeschlagene Struktur für Phase II (D_{4h}^6) im Widerspruch steht zu den Messungen der Kernresonanz (NQR) von Sasane et al. /5/ und von Jeffrey /6/ (vgl. Fig. 1b). Die Beobachtung von 3 Resonanzlinien in Phase II deutet darauf hin, daß 3 symmetrisch nicht äquivalente Cl-Lagen existieren, während in der Raumgruppe D_{4h}^6 nur 2 solcher Lagen benötigt werden. Die Ursache dieser Diskrepanz konnte bisher nicht einwandfrei erklärt werden. Möglicherweise handelt es sich dabei um ein dynamisches Problem: Bei den NQR-Messungen besitzen die 3 Linien in Phase I wie erwartet gleiche Intensität, während in Phase II ein Austausch der Intensität zwischen den beiden hochfrequenten Linien stattfindet. So könnten z. B. die Oktaeder um 90° durchrotieren, oder es besteht eine starke Anregung der E_g -Mode (vgl. Fig. 39 - dynamischer Jahn-Teller-Effekt?). Letzteres würde auch die Verzerrung der Oktaeder erklären. Die E_g würde eine Erhaltung des Volumens des Oktaeders vorschreiben, wie sie auch beobachtet wurde (s. o.).

Es ist aber nicht auszuschließen, daß die hier vorgeschlagene Struktur noch etwas modifiziert werden muß. Einen Hinweis darauf bietet der etwas schlechtere R-Faktor (gegenüber denen in den anderen beiden Phasen), der aber in der Größenordnung des von der Statistik erwarteten Wertes liegt, so daß aus den Pulvermessungen allein keine weitergehenden Informationen zu ziehen sein dürften. Unbefriedigend ist auch, daß die Metrik kubisch bleibt: Die Verdrehung der Oktaeder sowie deren Verzerrung in c-Richtung lassen eigentlich eine klar tetragonale Zelle erwarten. Unter der Voraussetzung, daß die Verzerrung der Oktaeder real ist (vgl. Kap. Va), ließe sich die kubische Metrik auch damit erklären, daß die Kristalle in sehr kleinen Bereichen verzwill-

lingt sind (Größenordnung etwa $1000 \text{ \AA}$). Eine Abschätzung aus der Linienbreite der am D10 gemessenen Einkristallreflexe zeigt jedoch, daß nur "makroskopische" Domänen ($\geq 10^5 \text{ \AA}$) auftreten, so daß diese Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen werden kann.* Eventuell handelt es sich um eine inkohärente Überlagerung zweier Strukturen. Unten wird die Existenz eines tiefliegenden optischen Dispersionszweiges zwischen Γ und X besprochen ($A_2 - \Delta^4$). Die Kondensation am X-Punkt ($A_{2g} - X^{3+}$) führt zu der Raumgruppe D_{4h}^6 . Eine gleichzeitige Kondensation am Γ -Punkt ($T_{1g} - \Gamma^{4+}$) könnte je nach Basisvektor die Raumgruppen C_{4h}^5 , C_{2h}^3 oder C_{3i}^2 ergeben. Eine solche Überlagerung kann mit der vorliegenden Version des Rietveld-Programms nicht überprüft werden. Eine Entscheidung über das tatsächliche Verhalten der Substanz in Phase II wäre z. B. durch eine genaue Messung der NQR an Einkristallen möglich (die zitierten Autoren verwendeten polykristallines Material), aus der die elektrischen Feldgradienten V_{zz} berechnet werden könnten.

Die weiteren Ergebnisse der Messungen an Einkristallen (Kap. IV) weisen jedoch darauf hin, daß die zuletzt genannte Möglichkeit die wahrscheinlichste ist. Die genannten Schwierigkeiten lassen sich durch ein angenommenes Fehlordnungsmodell (statistische Verteilung der Drehrichtung der Oktaeder in in Richtung c aufeinanderfolgenden Ebenen) erklären. Dieses Modell wird ausführlicher in Kap. V a diskutiert.

* Aus Röntgenmessungen von Ihringer folgen sogar Domänengrößen größer als ca. $5 \times 10^5 \text{ \AA}$.

e) Der diffuse Untergrund in den Pulverdiagrammen des K_2SnCl_6

Bei einer genaueren Betrachtung der Pulverdiagramme des K_2SnCl_6 (Fig. 13, 14 und 16) fällt eine starke Modulation des Untergrunds auf. Diese diffuse Intensität läßt sich mit der inelastischen Streuung der Neutronen an niederenergetischen Phononen interpretieren. Die Röntgen-Einkristallaufnahmen von Ihringer, sowie die später beschriebenen Neutronenmessungen zeigen die Existenz eines Systems diffuser Balken (Streaks) dynamischer Natur. Die Streaks laufen in Richtung $[001]$ und es gelten folgende Regeln: Es gibt keine Streaks zwischen Reflexen mit den Indizes (hhl) , $(h0l)$ und $(0kl)$, schwache zwischen $(4n \pm 1 \ 4n' \pm 1 \ 1)$, starke zwischen $(4n \pm 1 \ 4n' \mp 1 \ 1)$ und sehr schwache zwischen $(2n \ 2n' \ 1)$. Wegen der kubischen Symmetrie können die (hkl) permutiert werden. Die Intensität entlang der Streaks variiert im wesentlichen nur mit dem Debye-Waller-Faktor. Die Intensitätsverhältnisse und charakteristischen Auslöschungen lassen auf eine korrelierte Rotationsbewegung der Cl_6 -Oktaeder um $[001]$ in $(hk0)$ -Ebenen schließen, während in Richtung der Drehachse praktisch keine Korrelation besteht (ausführlicher bei Ihringer /9/). Diese Bewegung wird durch einen niederfrequenten ($\omega_0 \approx 0,15$ THz, s. Kap. IV d; unabhängig vom Betrag des Wellenvektors der Phononen $\underline{q} = (00q)$) optischen Dispersionszweig von $\Gamma(T_{1g})$ über $\Delta(A_2)$ nach $X(A_{2g})$ (s. Fig. 12 b) beschrieben.

Im kohärent inelastischen Streuquerschnitt (s. z. B. /57/)

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh}^{inel} = \frac{\kappa_f}{\kappa_i} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \times$$

$$\times \sum_{\underline{L}} \sum_{\underline{q}, \underline{q}'} \omega_j^{-1}(\underline{q}) |F_{\underline{m}}^j(\underline{Q}, \underline{q})|^2 [\eta_j(\underline{q}) \delta(\omega - \omega_j(\underline{q})) +$$

$$\times \delta(\underline{Q} + \underline{q} - \underline{L}) + \{\eta_j(\underline{q}) + 1\} \delta(\omega - \omega_j(\underline{q})) \delta(\underline{Q} - \underline{q} - \underline{L})]$$

steht der inelastische Strukturfaktor

$$F_{\underline{m}}^j(\underline{Q}, \underline{q}) = \sum_{\underline{d}} \overline{b}_{\underline{d}} \exp\{-i\omega_{\underline{d}}(\underline{Q})\} \cdot \exp(i\cdot \underline{Q} \cdot \underline{d}) \frac{\underline{d} \cdot \underline{s}_{\underline{d}}^j(\underline{q})}{\sqrt{M_{\underline{d}}}} \quad (26)$$

Es bedeuten:

v_0 = Volumen der Elementarzelle

$\underline{\tau} = 2\pi\hbar$ = reziproker Gittervektor

$\underline{Q} = \underline{k}_f - \underline{k}_i = \text{Streuvektor}$

$\underline{d} = \text{Position des Atoms in der Elementarzelle}$

$W_d(\underline{Q}) = \text{Debye-Waller-Faktor}$

$b_d = \text{kohärente Streulänge des Atoms } d$

$\underline{q} = \text{Wellenvektor des Phonons}$

$\omega_j(\underline{q}) = \text{Energie des Phonons vom Zweig } j$

$\sigma_d^j = \text{Polarisationsvektor}$

$n_j(\underline{q}) = [\exp\{\beta \hbar \omega_j(\underline{q})\} - 1]^{-1} = \text{Boseterm} \quad (\beta = 1/k_B T)$

$M_d = \text{Masse des Atoms } d.$

Für die transversalen Drehschwingungen der Cl_6 -Oktaeder um $[001]$ mit $\underline{q} = (00q)$ wird

$$F_{in}^{(\alpha)}(\underline{Q}, \underline{z}) = \frac{4\pi}{a} i \frac{\overline{b_{\alpha}}}{\sqrt{M_{\alpha}}} \cdot \exp\{-W_{\alpha}(\underline{Q})\} \times \quad (27)$$

$$\times (h \cdot \sin 2\pi k x - k \cdot \sin 2\pi h x)$$

mit den Miller'schen Indizes $h, k, (l)$, dem Cl-Ortsparameter x und der Gitterkonstanten a . Dieser Ausdruck hängt nicht explizit von $\underline{q}$ ab und kann daher aus der Summation über $\underline{q}$ herausgenommen werden. Dasselbe gilt für $\omega_j(\underline{q})$, da die Energie entlang des Dispersionszweigs näherungsweise als unabhängig von $\underline{q}$ konstant ($\omega_j(\underline{q}) = \omega_0$) angenommen wird. Weiterhin ist

$$\frac{k_f}{k_i} = \sqrt{1 + \frac{\eta \omega_0 2m}{\hbar^2 k_i^2}} \quad (\text{Energieerhaltungssatz})$$

ungefähr gleich 1 für $\omega_0 = 0,15 \text{ THz}$ und die benutzte Wellenlänge $\lambda = 1,384 \text{ \AA}$. Da nur ein Dispersionszweig für die diffusen Streaks verantwortlich ist, fällt außerdem die Summation über j weg.

Zur Berechnung der Intensität in den mit einem 2-Achsen-Diffraktometer gemessenen Pulverdiagrammen muß über die Energie integriert, die Kristallorientierungen gemittelt und mit der Auflösungsfunktion des Gerätes gefaltet werden. Die Integration über E liefert

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{\hbar}{\omega_0} \sum_{\underline{z}} |F_{in}(\underline{Q}, \underline{z})|^2 \times \quad (28)$$

$$\times \sum_{\underline{z}} [n_0 \delta(\underline{Q} + \underline{q} - \underline{z}) + (n_0 + 1) \delta(\underline{Q} - \underline{q} - \underline{z})]$$

mit $n_0 = [\exp(\beta h \omega_0) - 1]^{-1}$. Dabei wurde der Jacobiterm gleich 1 gesetzt, da $\nabla \omega(\underline{q}) = 0$. Die Summe über $\underline{q}$ läuft über die 1. Brillouinzone eines reziproken Gitterpunktes $\underline{\tau}$. Da der inelastische Strukturfaktor (Gl.(27)) nicht explizit von $\underline{\tau}$, sondern nur von h und k abhängt, kann die Summe über $\underline{\tau}$ durch eine Summe über

$$\underline{\tau}' = (h k 0) \quad (29)$$

ersetzt werden, wenn dafür die Summe über $\underline{q}$ von $-\infty$ bis $+\infty$ genommen wird. Damit ist

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = c \sum_{\underline{\tau}'} |F_{\omega}(\underline{Q}, \underline{\tau}')|^2 (2n_0 + 1) \quad (30)$$

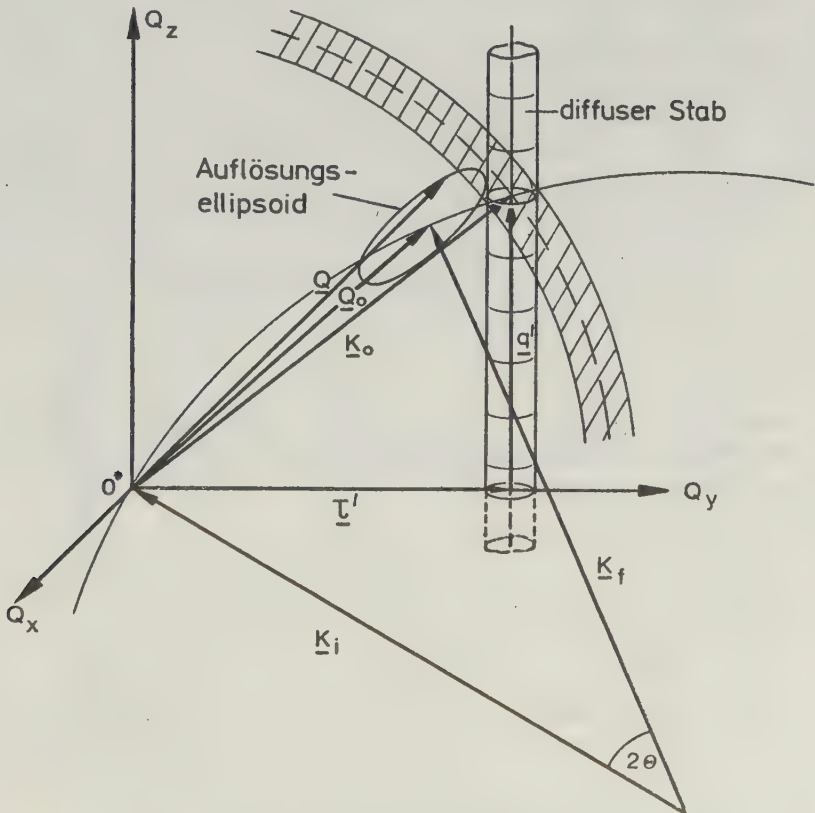


Fig. 20. Streugeometrie zur Berechnung des diffusen Untergrunds in den Pulverdiagrammen. Die schattierte Fläche (Kugelschale um O^*) stellt die Mosaikverteilung im Pulver dar.

für $\underline{Q} - \underline{\tau}'$ in Richtung $\underline{Q}_z$ (vgl. Fig. 20). Wegen der endlichen Krümmung der Dispersionsfläche in den dazu senkrechten Richtungen müssen auch benachbarte Phononen mitberücksichtigt werden. Nimmt man dafür näherungsweise eine gaußförmige Verteilung an (vgl. die Messungen an Einkristallen in Kap. IV b), so lautet der Streuquerschnitt für die diffuse Streuung schließlich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) = \frac{1}{4\pi D^2} c' \sum_{\underline{\tau}'} |F_{\text{in}}(\underline{Q}, \underline{\tau}')|^2 \times \exp \left\{ -\frac{\underline{Q}_z^2 + (\underline{Q}_y - \underline{\tau}')^2}{2 D^2} \right\}. \quad (31)$$

Dabei ist D die Halbwertsbreite der diffusen Balken, und das Koordinatensystem wurde so gewählt, daß $\underline{Q}_y$ in Richtung von $\underline{\tau}'$ zeigt. Die Streugeometrie ist in Fig. 20 dargestellt.

Der Streuquerschnitt (Gl. (31)) muß jetzt über alle Orientierungen der Kristallite im Pulver gemittelt

$$\frac{d\sigma^{\text{pul}}}{d\Omega}(\underline{Q}) = \frac{m_0}{4\pi Q^2} \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\underline{Q}) \delta(Q - |\underline{Q}|) d^3Q \quad (32)$$

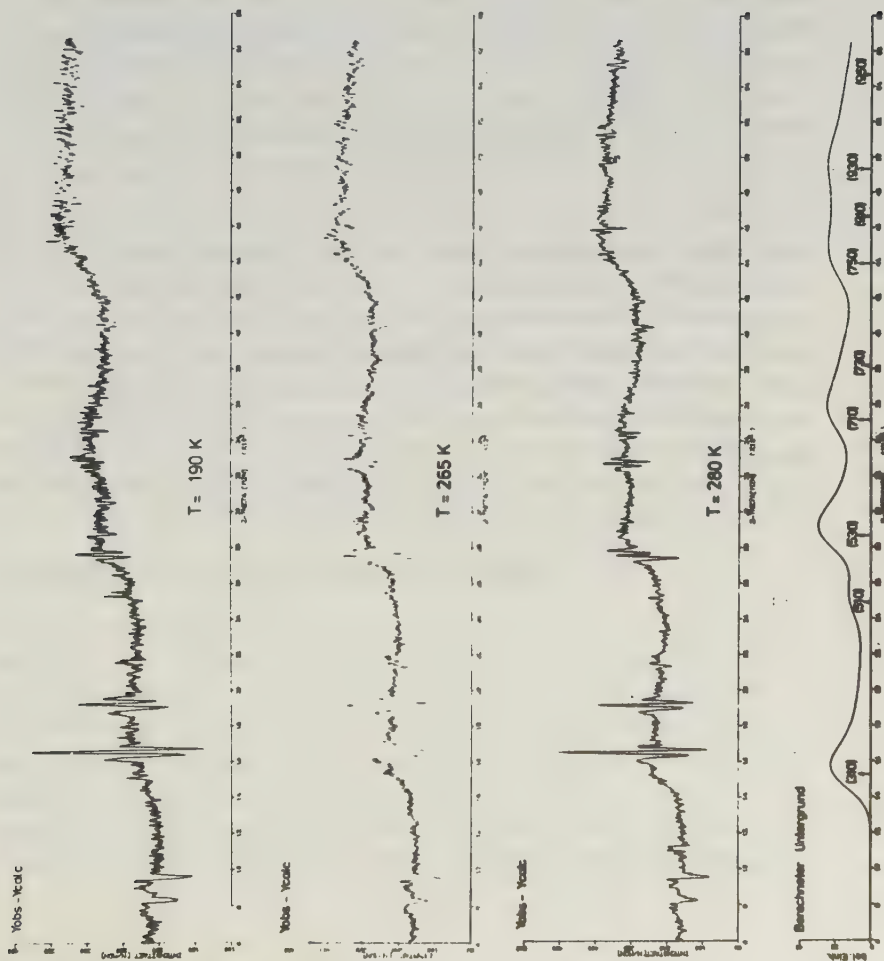
(m_0 = Anzahl der Kristallite) und anschließend mit der Auflösungsfunktion des Geräts gefaltet werden

$$\bar{I}(\underline{Q}_0) = \varphi_0 \int \frac{d\sigma^{\text{pul}}}{d\Omega}(\underline{Q}) R(\underline{Q} - \underline{Q}_0) d^3Q \quad (33)$$

(φ_0 = einfallender Neutronenfluß). Eine exakte Berechnung der Intensität $I(\underline{Q}_0)$ nach den Gln. (32) und (33) führt auf komplizierte Integrale über Besselfunktionen. Es wurden daher einige Näherungen angewandt, die schließlich auf ein einfaches Integral führen, daß numerisch ausgewertet wurde. Die Ableitung ist im Anhang A ausgeführt.

Mit Hilfe der Gln. (A.9), (A.10) und (27) kann der diffuse Untergrund berechnet werden. Mit den aus der Strukturverfeinerung bekannten Parametern sowie der Breite des Streaks aus Einkristallmessungen (Kap. IV a, S. 67) $D = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich die im unteren Teil von Fig. 21 dargestellte Kurve. Dabei wurden keine Parameter angepaßt. Im oberen Teil ist der gemessene Untergrund in den Pulverdiagrammen bei 3 verschiedenen Temperaturen eingezeichnet. Die Kurven ergeben sich als Differenz von gemessener und berechneter Intensität für die Braggreflexe.

Fig. 21. Gemessener und berechneter diffuser Untergrund in den Pulverdiagrammen. Die starken und scharfen Schwankungen in den gemessenen Kurven rühren von der Asymmetrie der Linien am D1A her (vgl. S. 15).



Die Übereinstimmung ist nur qualitativ einigermaßen befriedigend. So werden die Anstiege der Intensität an den Stellen, wo die Ausbreitungskugel die Streaks berührt, richtig wiedergegeben. Die Positionen der τ' für starke und schwache Streaks mit ungeraden h und k sind in Fig. 21 durch entsprechend hohe Pfeile angegeben. Für eine genaue quantitative Anpassung müßten zusätzlich die Variation des Hallenuntergrunds (am D1A Anstieg nach höheren 2θ), die TDS, Mehrphononenanteile und die inkohärente Streuung berücksichtigt werden. Eine grobe Abschätzung mit einem mittleren Temperaturparameter $B \approx 4 \text{ \AA}^2$ ergibt für die Ein-Phononen-TDS ein Maximum bei ca. 3500' (vgl. das Maximum in den Meßkurven bei ca. 3300') und für Zwei-Phononen-Prozesse ein Maximum bei ca. 5250', so daß damit der zusätzliche Anstieg bei höheren Streuwinkeln erklärt werden kann. Einen allgemeinen Anstieg nach höheren 2θ ergeben auch die inkohärent inelastischen Anteile. Weiterhin wurde ein leichter Anstieg der Intensität auf dem Streak zum X-Punkt (s. S. 67) nicht berücksichtigt.

Die Modulation des Untergrunds in den Pulverdiagrammen der kubischen Phase kann somit gut durch den tiefliegenden optischen Dispersionszweig entsprechend der "transversalen" Rotationsbewegung der Cl_6 -Oktaeder erklärt werden. Fig. 21 zeigt, daß ein ähnlicher Untergrund auch bei tieferen Temperaturen gefunden wird. Zu dessen Interpretation müssen auch statische Aspekte herangezogen werden (vgl. dazu die Diskussion auf S. 73 und in Kap. V a).

IV. MESSUNGEN AN EINKRISTALLEN

Die Messungen an den Pulverproben des K_2SnCl_6 (Kap. III) haben gezeigt, daß ein starker Anteil diffus gestreuter Intensität existiert. Aus dem Auftreten relativ scharfer Kanten, bei denen die diffuse Intensität einsetzt, läßt sich zunächst qualitativ schließen, daß es sich um diffuse Balken oder diffuse Ebenen im reziproken Raum handeln muß. Eine qualitative Interpretation gelang durch die genaue Kenntnis des Streaksystems und der Tatsache, daß es sich dabei hauptsächlich um inelastisch gestreute Intensität handelt.

Es wurden daher einige Messungen mit Neutronen an Einkristallen gemacht, die zeigen, daß nicht diffuse Ebenen, sondern diffuse Balken auftreten (Teil a). Eine ausführliche Bestimmung der Auslöschungsregeln und Intensitätsverhältnisse in dem Streaksystem wurde von Ihringer mit Röntgenmethoden durchgeführt. Wesentlich für deren Interpretation ist die Frage, ob elastische oder inelastische Prozesse dafür verantwortlich sind. Aus diesem Grund wurden einige Messungen mit dem Neutronen-3-Achsen-Spektrometer D10 (ILL) gemacht, mit dem der rein elastische Anteil absepariert werden kann (Teil b). Um das kritische Verhalten der Substanz in der Nähe der Phasenübergänge zu untersuchen, wurde außerdem die Temperaturabhängigkeit der Überstruktureflektre und der diffusen Intensität gemessen (Teil c). Zu einer sicheren Interpretation ist auch die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des Phononenspektrums nötig. Erste Hinweise dazu konnten aus Messungen am Flugzeitinstrument D 7 (ILL) gewonnen werden (Teil d).

a) Messung der diffusen Streuung am MAN I (FRM)

Bei den Messungen am MAN I wurde der schon erwähnte Heliumkryostat (s.S. 36) verwendet, der zu diesem Zweck mit einer (ohmschen) Heizung und einer Temperaturregelung versehen wurde. Der Kryostat wurde in allen Fällen mit flüssigem Stickstoff betrieben. Die Heizwicklung befindet sich direkt unter dem Probenhalter (Messing), der über einen Wärmewiderstand (dünnes V2A-Rohr) thermisch vom Stickstoffbad getrennt ist. Um den Temperaturgradienten im Kristall möglichst gering zu halten, wurde die Probe

mit einem dünnen Aluminiumpapier umwickelt, das direkt an den Probenhalter gekoppelt ist. Eine theoretische Abschätzung der Wärmebilanz zeigt, daß der Gradient über den Kristall kleiner als $1/10$ grd sein sollte. Zur Messung und Regelung der Temperatur wurde eine Batterie aus 5 Kupfer-Konstantan-Thermoelementen verwendet. Der Regelkreis besteht aus einer Präzisionsmeßbrücke (Tettex) und einem elektronischen Zweipunktregler mit thermischer Rückführung (Bitric). Er liefert eine relative Konstanz der Temperatur, die wesentlich besser als $1/100$ grd ist. Allerdings können größere Langzeitschwankungen auftreten, da als Referenz die Temperatur des flüssigen Stickstoffs benutzt wird. Diese hängt sowohl von dem äußeren Luftdruck als auch von der Füllstandshöhe ab. Auf diese Weise können Schwankungen bis zu $1/10$ (max. $2/10$) grd auftreten. Eine Absolutierung der Temperatur ist nicht erfolgt. Die Absoluttemperatur wurde statt dessen durch einen Vergleich der Phasenübergangspunkte am K_2SnCl_6 mit den Messungen von Ihringer bestimmt.

Als Proben wurden ungefähr zylinderförmig geschliffene Kristalle mit ca. 10 mm Durchmesser und 15 mm Höhe verwendet, wobei die $[111]$ -Achse in der Zylinderachse liegt.

Die diffuse Intensität wurde in der $[111]$ -Zone in der Nähe des Überstrukturreflexes (312) gemessen. Deshalb wurde zunächst die Auflösungsfunktion des Geräts an dieser Stelle bestimmt. Eine generelle Auflösungstheorie für Neutronendiffraktometer stammt von Cooper und Nathans /58/ - /61/. Sie erhalten für eine allgemeine Position (2θ = Setzwinkel des Zählrohrs, φ = Setzwinkel des Kristalls um eine zum Gerät vertikale Achse, ψ = Setzwinkel für vertikalen Scan) für perfekte Proben (vgl. /60/, Gl. (41))

$$I_{\varphi, \psi, 2\theta} = I_0 \exp \left\{ -\frac{1}{2} S_{\varphi, 2\theta}^2 \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \tilde{\gamma}^2 \psi^2 \right\} \quad (1)$$

mit

$$S_{\varphi, 2\theta}^2 = F_H^2 \varphi^2 + N^2 (\Delta 2\theta)^2 - 2L_S \varphi (\Delta 2\theta) \quad (2)$$

Die darin auftretenden Konstanten hängen mit den Divergenzen der Kollimatoren und dem Mosaikwinkel des Monochromators zusammen und sind in /60/ definiert. Im vorliegenden Fall interessie-

ren nur ebene Scans, d. h. $\psi \equiv 0$. Für reale Proben muß noch über die Mosaikverteilung im Kristall integriert werden (φ_M) (vgl. /61/, Gl. (23)):

$$I_{\varphi, 2\theta} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [F_M^2 (\varphi + \varphi_M)^2 + N^2 (\Delta 2\theta)^2 - 2 L_s (\varphi + \varphi_M) (\Delta 2\theta) + H_s^2 k_i^2 \varphi^2] \right\} d\varphi_M \quad (3)$$

(H_s = Mosaikbreite der Probe, k_i = Wellenvektor der einfallenden Neutronen). Die Integration ergibt

$$I_{\varphi, 2\theta} = I_0' \exp \left\{ -\frac{1}{2} [F_M^2 \varphi^2 + N^2 (\Delta 2\theta)^2 - 2 L_s \varphi (\Delta 2\theta) - \frac{(F_M^2 \varphi - (\Delta 2\theta) L_s)^2}{F_M^2 + H_s^2 k_i^2}] \right\} \quad (4)$$

Für Θ - 2Θ -Scans bei verschiedenen Setzwinkeln $\Delta\omega$ gilt speziell $\varphi = \Delta\theta + \Delta\omega$. Einsetzen in Gl. (4) führt schließlich zu

$$I_{\Delta\theta, \Delta\omega} = I_0' \exp \left\{ -\frac{1}{2} Q (\Delta\omega)^2 \right\} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} R [(\Delta\theta) - P(\Delta\omega)]^2 \right\} \quad (5)$$

mit

$$R = \frac{(4N^2 - 2L_s)(F_M^2 + H_s^2 k_i^2) + (F_M^2 - 2L_s)(H_s^2 k_i^2 + 2L_s)}{F_M^2 + H_s^2 k_i^2}$$

$$P = \frac{(F_M^2 - 2L_s)(k_i^2 H_s^2 - F_M^2)}{(4N^2 - 2L_s)(k_i^2 H_s^2 + F_M^2) + (F_M^2 - 2L_s)(H_s^2 k_i^2 + 2L_s)}$$

$$Q = \frac{F_M^2 H_s^2 k_i^2}{F_M^2 + H_s^2 k_i^2} - R \cdot P^2.$$

Die Parameter P, Q, R können aus Messungen am (321)-Reflex bei tiefer Temperatur ($T = 95$ K) bestimmt werden, indem für verschiedene Setzwinkel ω ($\Delta\omega = \omega - \omega_0$) jeweils Θ - 2Θ -Scans gefahren werden ($\Delta\theta = \theta - \theta_0$). Dann ist

$$I_{\theta, \omega} = I_0' \exp \left\{ -\frac{1}{2} Q (\omega - \omega_0)^2 \right\} \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} R [\theta - \theta_0 + P\omega_0 - P\omega]^2 \right\} \quad (6)$$

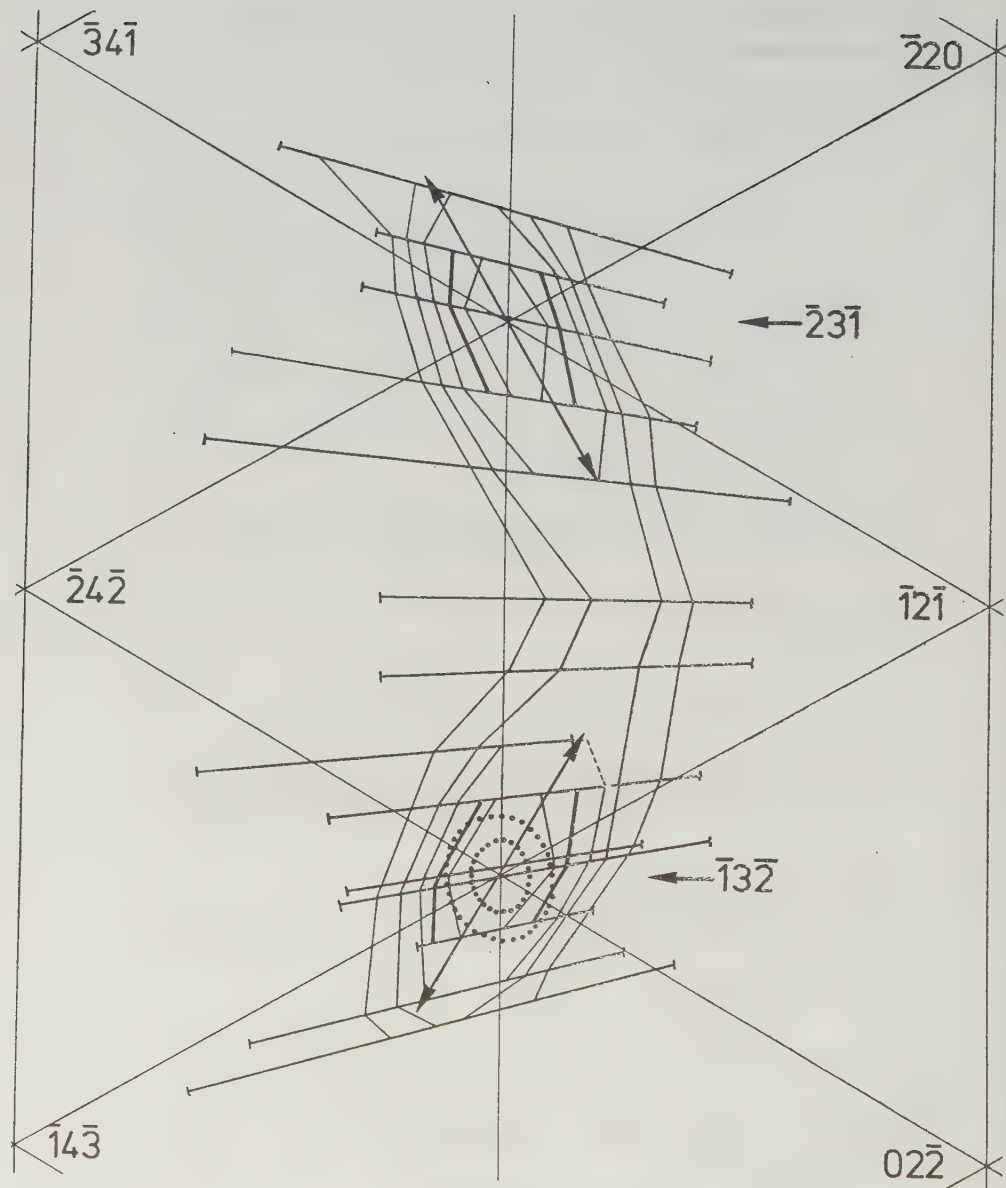


Fig. 22. Schnitt der diffusen Streaks ($[\bar{1}31]$ und $[h\bar{3}1]$) mit der (111)-Ebene

Die einzelnen Meßreihen wurden nun zunächst für konstantes ω als Funktion von 2θ und die daraus berechneten Skalierungsfaktoren $I'_0 \cdot \exp -\frac{1}{2}Q(\omega - \omega_0)^2$ anschließend als Funktion von ω angepaßt. Daraus ergeben sich Werte für R, I'_0, Q und ω_0 . Aus der Abhängigkeit des Ausdrucks $\Theta' = \Theta_0 + P\omega_0 - P\omega$ von ω erhält man noch P und Θ_0 . Damit lassen sich dann die Linien konstanter Intensität in der 2θ - ω -Ebene berechnen. Nach Umrechnung auf reziproke Gittereinheiten ergeben sich aus den Messungen schließlich die in Fig. 22 um den Punkt $(\bar{1}\bar{3}\bar{2})$ gepunktet eingezeichneten Kurven gleicher Intensität. Die innere Ellipse entspricht einem Abfall der Intensität auf $1/2$, die äußere dem auf $1/10$.

An demselben Kristall wurde auch die diffuse Streuung in der Umgebung der Positionen $(\bar{1}\bar{3}\bar{2})$ und $(\bar{2}\bar{3}\bar{1})$ bei $T = 265$ K, also kurz oberhalb der Phasenumwandlung gemessen. Es wurden wieder θ - 2θ -Scans bei einer Reihe von Setzwinkeln ω gemacht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Fig. 22 eingetragen. Die radialen Geradenstücke (von O^* aus) geben Richtung und Länge der einzelnen Scans an. Die Verbindungslinien stellen Equiintensitätslinien dar, wobei die Linie halber Intensität dicker gezeichnet ist. Es ergibt sich eine ellipsenförmige Verteilung der diffus gestreuten Intensität. Die Spiegelsymmetrie in der Zeichnung ist durch die Symmetrie des Kristalls bedingt.

Es handelt sich also um diffuse Stäbe, die die (111) -Ebene an der Stelle der Überstrukturreflexe schneiden. Die Orientierung dieser Ellipsen läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Streaks in Richtung der kubischen Hauptachsen laufen und eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung besitzen. Der Schnitt solcher Streaks mit der (111) -Ebene würde Ellipsen ergeben, für die die Richtung der Hauptachsen in Fig. 22 durch Doppelpfeile angedeutet ist. Die tatsächliche Orientierung ist gegenüber der theoretischen etwas geneigt, da sie sich aus der Faltung mit der Auflösungsfunktion ergibt. Nach der Entfaltung erhält man für die Halbwertsbreite der diffusen Streaks $D = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$. Dieser Wert wurde bei der Interpretation des diffusen Untergrunds in den Pulverdiagrammen benutzt (vgl. S. 60).

b) Messung der diffusen Streuung am D10 (ILL) -

Bestimmung des elastischen und inelastischen Anteils

Da die Energien thermischer Neutronen typischerweise in der Größenordnung der Anregungsenergien von Gitterschwingungen liegen, können mit Neutronen im Gegensatz zu Röntgenstrahlen auch Phononenfrequenzen bestimmt werden. Dazu wird der auf die Probe einfallende monochromatische Neutronenstrahl nach der Streuung mit Hilfe eines weiteren Kristalls, der auf einer dritten Achse montiert ist, nach der Energie analysiert. Das Prinzip eines solchen 3-Achsen-Spektrometers ist in Fig. 23 dargestellt. Das Instrument D10 am HFR in Grenoble bietet die Möglichkeit, es sowohl in einer 2-Achsen- als auch in einer 3-Achsen-Konfiguration zu betreiben. Es befindet sich an einem Neutronenleiter, der für die eingestellte Wellenlänge $\lambda = 1,445 \text{ \AA}$ eine Primärdivergenz von $0,15^\circ$ ergibt. Als Monochromator diente ein Kupferkristall (Reflex (111), Mosaikbreite $0,2^\circ$), als Analysator ebenfalls ein Kupferkristall (Reflex (220), Mosaikbreite $0,1^\circ$). Der Probenkristall befand sich in einem Helium-Durchflußkryostaten mit einer Standard-Temperaturregelung des ILL. Die relative Genauigkeit ist besser als $1/10 \text{ grad}$, während die Absolutgenauigkeit etwa $\pm 1 \text{ grad}$ beträgt. Der kugelförmig ausge-

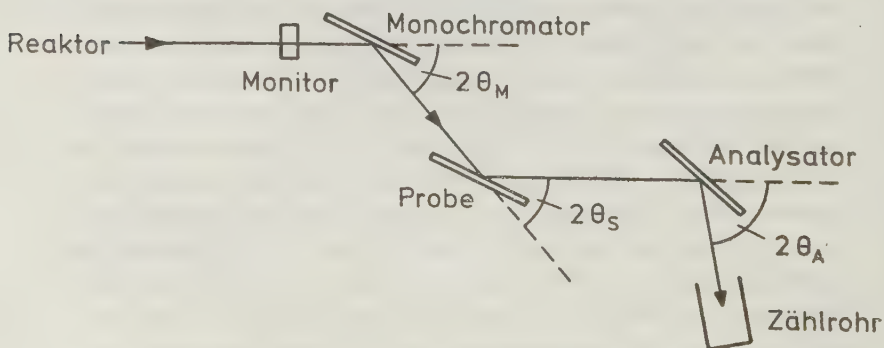


Fig. 23. Prinzip eines 3-Achsen-Spektrometers

bildete Kryostat sitzt auf einer 4 π -Eulerwiege. Mit dieser Apparatur können beliebige Scans im reziproken Raum gefahren werden.

Die Arbeiten am D10 wurden zusammen mit W. Prandl und dem Betreuer des Geräts, W. Yelon, durchgeführt. Vorläufige Ergebnisse sind in einem experimentellen Report des ILL enthalten /62/. Außerdem wurden sie zum Teil in einer gemeinsamen Veröffentlichung mit J. Ihringer verwertet /11/.

Mit der 2-Achsen-Konfiguration des Gerätes wurden zunächst einige Scans entlang und quer zu den diffusen Streaks bei verschiedenen Temperaturen ober- und unterhalb der Phasenumwandlung gefahren. Eine genaue quantitative Auswertung dieser Messungen wird erschwert durch eine starke Kontamination durch Al-Pulverlinien, die von verschiedenen Teilen des Kryostaten (Ein- und Austritt des Strahls, nicht nur vom Zentrum) herrühren. Daraus ergeben sich Intensitätsmaxima, die nicht nur an den Braggpositionen des Aluminiums liegen. Trotzdem lassen sich einige qualitative Ergebnisse formulieren:

Die Streaks verlaufen in Richtung der kubischen Hauptachsen und zeigen eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung*. In der Mitte zwischen zwei Braggreflexen, d. h. an der Stelle, wo in der Tieftemperaturphase die Überstrukturreflexe auftreten (X-Punkt), steigt die Intensität nahe der ersten Umwandlungstemperatur T_{C1} leicht an. Dieses Verhalten wurde auch von Ihringer bei seinen röntgenographischen Messungen gefunden. Daraus läßt sich schließen, daß die Dispersionskurven nicht genau parallel zur Γ -X-Richtung (Δ -Punkte) verlaufen, sondern in der Nähe des X-Punktes leicht abfallen (dies dürfte zum Teil auch die Abweichungen bei der Interpretation des diffusen Untergrunds in den Pulverdiagrammen erklären). Auch unterhalb T_{C1} existieren diffuse Streaks, die insgesamt eine etwas geringere Intensität aufweisen (Messung bei 249 K), einen relativ stärkeren Intensitätsanstieg zum X-Punkt besitzen und etwas schärfer werden.

Anschließend wurden einige Messungen mit der 3-Achsen-Konfiguration des Geräts durchgeführt. Dabei wurde der Analysator so posi-

* quer zum Streak

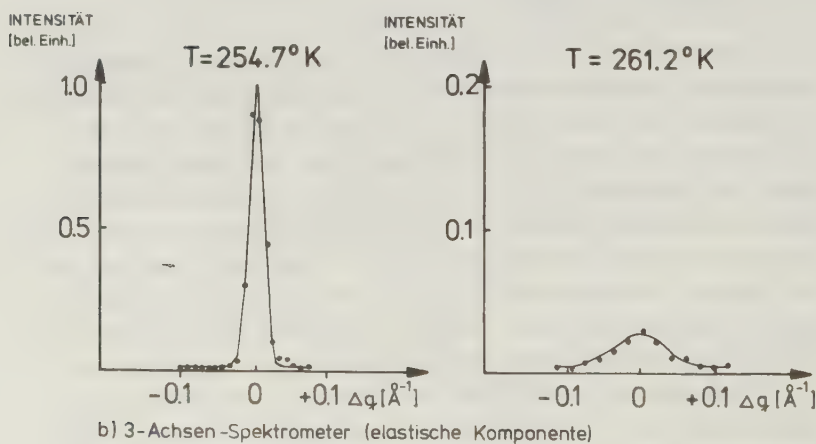
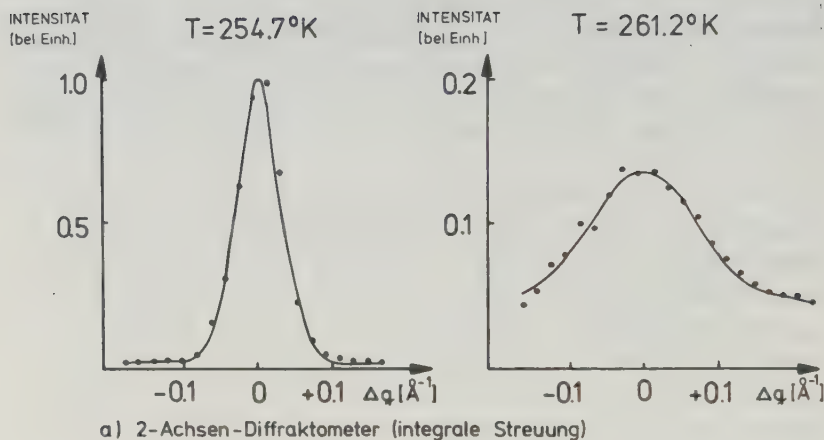
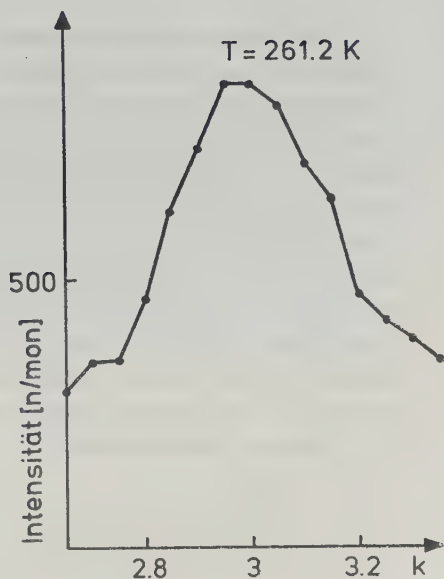
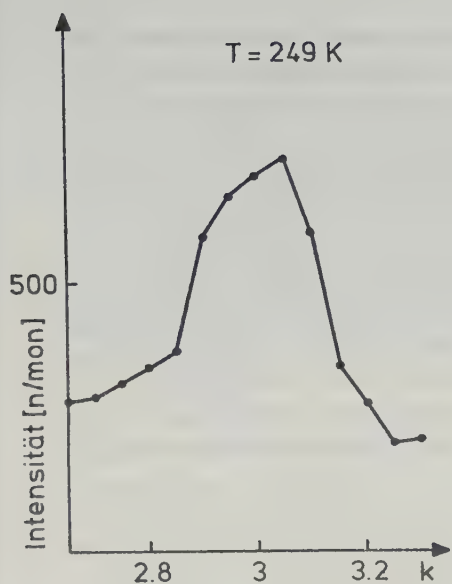
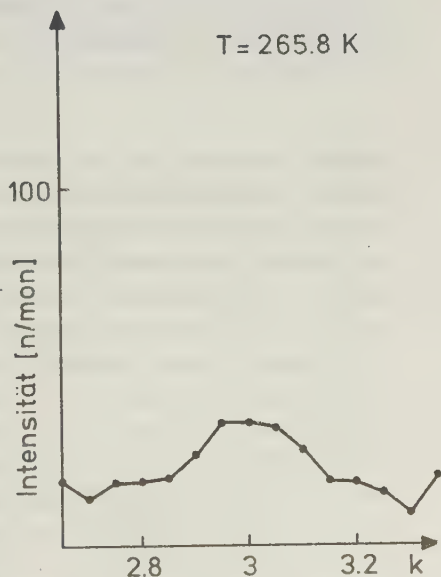
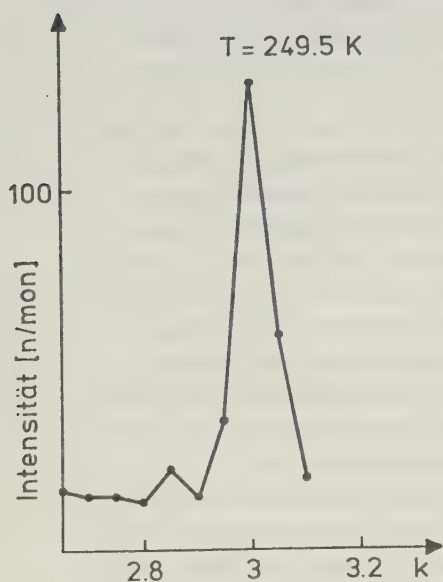


Fig. 24. Radiale Scans über die Position des Überstrukturreflexes (532) ober- und unterhalb von T_{c1}



a) 2-Achsen-Konfiguration (integrale Streuung)



b) 3-Achsen-Konfiguration (elastische Komponente)

Fig. 25. $[1,8 \text{ k } 5]$ -Scans (quer zum diffusen Streak) ober- und unterhalb von T_{c1}

tioniert, daß nur der rein elastische Anteil im Zählrohr registriert wird. Die Energieauflösung des Analysators betrug $\Delta E \approx \pm 0,1$ THz. Es zeigt sich sofort, daß die elastisch diffuse Komponente wesentlich geringer ist als die integrale. In Fig. 24 sind die Ergebnisse für die integrale und die rein elastische Streuung für einen radialen Scan über die Position des Überstrukturreflexes (532) sowohl unterhalb als auch kurz oberhalb von T_{c1} zusammengestellt. Zum besseren Vergleich sind die Peakintensitäten für die bei $T = 254,7$ K gemessenen Braggreflexe jeweils auf 1 skaliert. Man sieht deutlich, daß der Hauptbeitrag zu den diffusen Streaks in der kubischen Phase inelastischer Natur ist. Das Verhältnis der Peakintensitäten beträgt 7 : 1 für die integrale Streuung und 30 : 1 für die elastische Komponente.

Aus den Meßdaten läßt sich nicht eindeutig ermitteln, ob der kleine "elastische" Rest auf einer statischen Fehlordnung oder instrumentellen Effekten (Energieauflösung und/oder $\lambda/2$ -Kontamination) beruht. Möglicherweise handelt es sich dabei auch um die Andeutung eines sog. "central peak", wie er auch bei anderen strukturellen Phasenübergängen beobachtet wird (s. z. B. /63/), für den aber eine einwandfreie Interpretation bis heute nicht existiert. Lediglich ein reiner $\lambda/2$ -Anteil kann wegen der Breite des "elastisch" diffusen Peaks ausgeschlossen werden.

Es wurden einige weitere "elastische" Scans quer zu den diffusen Streaks gefahren, die aber fast alle fehlschlagen, da während dieser Messungen der Monochromator mechanisch instabil wurde.* Es gibt trotzdem einige Andeutungen, daß der elastische Anteil bei tiefen Temperaturen anwachsen könnte. Sie beruhen allerdings nur auf einer einzigen "sauberen" Messung, die im linken Teil von Fig. 25 b abgebildet ist. In Fig. 25 sind je zwei Scans mit der 2-Achsen-, bzw. 3-Achsen-Konfiguration quer zum Streak (Richtung: $[1,8 \text{ k } 5]$, $k = 2,7 - 3,3$) zusammengestellt, und zwar jeweils für $T < T_{c1}$ und $T > T_{c1}$. Während bei der integralen Messung die Peakintensität und die Halbwertsbreite für $T < T_{c1}$ leicht abgenommen haben, zeigt die elastische Komponente einen sehr starken Anstieg der Peakintensität. Gleichzeitig wird die Breite sehr viel schmaler und entspricht derjenigen eines Braggreflexes. Der integrale diffuse Peak bei 249 K setzt sich also

* Die Messungen konnten wegen der begrenzten Messzeit nicht wiederholt werden.

aus einem schwächer gewordenen, breiten inelastischen Anteil und einer starken und scharfen elastischen Komponente zusammen.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß ein bei He-Temperatur gemessenes Pulverdiagramm qualitativ und quantitativ praktisch denselben diffusen Untergrund aufweist wie diejenigen bei höheren Temperaturen. Da eine unverändert starke Anregung der Librationsschwingungen der Cl-Oktaeder bei 4 K wegen des Besetzungsfaktors nicht möglich ist, muß auch hier angenommen werden, daß die dynamische Fehlordnung bei tiefen Temperaturen in eine statische übergeht.

Da eine genaue Kenntnis des diffusen Streaksystems bei tiefen Temperaturen nicht vorliegt, sind eindeutige Aussagen über das Aussehen dieser Fehlordnung schwierig. Die gleichbleibende Form des diffusen Untergrunds in den Pulverdiagrammen (vgl. Fig. 21) legt es jedoch nahe, eine statistische Verteilung der Drehrichtungen der aus ihrer Ruhelage verdrehten Oktaeder senkrecht zu geordneten Ebenen anzunehmen, wobei eine gegenphasige Drehung bevorzugt ist (Überstrukturreflexe!). (Siehe dazu die Diskussion in Kap. V a.)

c) Temperaturabhängigkeit der Überstrukturreflexe und der

diffusen Streuung - Messungen am MAN I und D10

Die Temperaturabhängigkeit der integralen Streuung (elastisch + inelastisch) wurde mit dem 2-Achsen-Diffraktometer MAN I am und in der Nähe des Überstrukturreflexes (321) gemessen. Dabei wurden radiale Scans in der $[\bar{1}11]$ -Zone über die Position des Überstrukturreflexes (321) (Scan a) und mit einem um $\Delta\omega = 5^\circ$ verdrehten Kristall (Scan b) gefahren. Richtung und Länge der Scans ist in dem Einsatz in Fig. 28 angegeben. Der verdrehten Stellung entspricht $q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, d. h. es wird nur der rein diffuse Anteil registriert (vgl. Fig. 22). Mit einem "least-squares"-Programm wurden Gaußkurven an die Daten angepaßt. Die Temperaturabhängigkeiten der daraus ermittelten Parameter (Halbwertsbreite, Peaklage und Peakhöhe) sind in Fig. 26 und 27 wiedergegeben. Der Untergrund zeigt einen leichten monotonen Anstieg mit der Temperatur, der auf einem Anwachsen der inkohärenten Streuung beruht. Die Peaklage für Scan a (Fig. 26) fällt für $T < T_{c1}$ mit steigender Temperatur, da sich der Braggreflex aufgrund der thermischen Ausdehnung des Kristalls verschiebt. Die Unregelmäßigkeiten für $T > T_{c1}$ dürften an einer leichten Fehljustierung des Kristalls (aufgrund der Gitterverzerrungen und Domänenbildungen) liegen: Wegen der schräg zur Ausbreitungskugel liegenden diffusen Ellipsen in der (111)-Ebene (vgl. Fig. 22) wird für den Fall, daß der Scan nicht genau über die (321)-Position läuft, das Maximum verschoben, wenn die Intensität des Überstrukturreflexes mit der Intensität des diffusen Streaks vergleichbar wird. Damit läßt sich auch das generelle Anwachsen der Peaklage bei Scan b (Fig. 27) erklären. Ebenso muß die Halbwertsbreite für Scan a kurz vor der Phasenumwandlung ansteigen, wenn die Peakhöhe gegen die des diffusen Streaks in der kubischen Phase geht. Die Ergebnisse für Scan b (Fig. 27) weisen wegen der sehr viel geringeren Intensität große Fehlerbalken auf. Die Anstiege bei allen Kurven zeigen trotzdem klar, daß die breiten diffusen Höfe schon unterhalb von T_{c1} auftauchen. Dies stimmt mit dem im vorigen Paragraphen diskutierten Scharfwerden der Streaks überein.

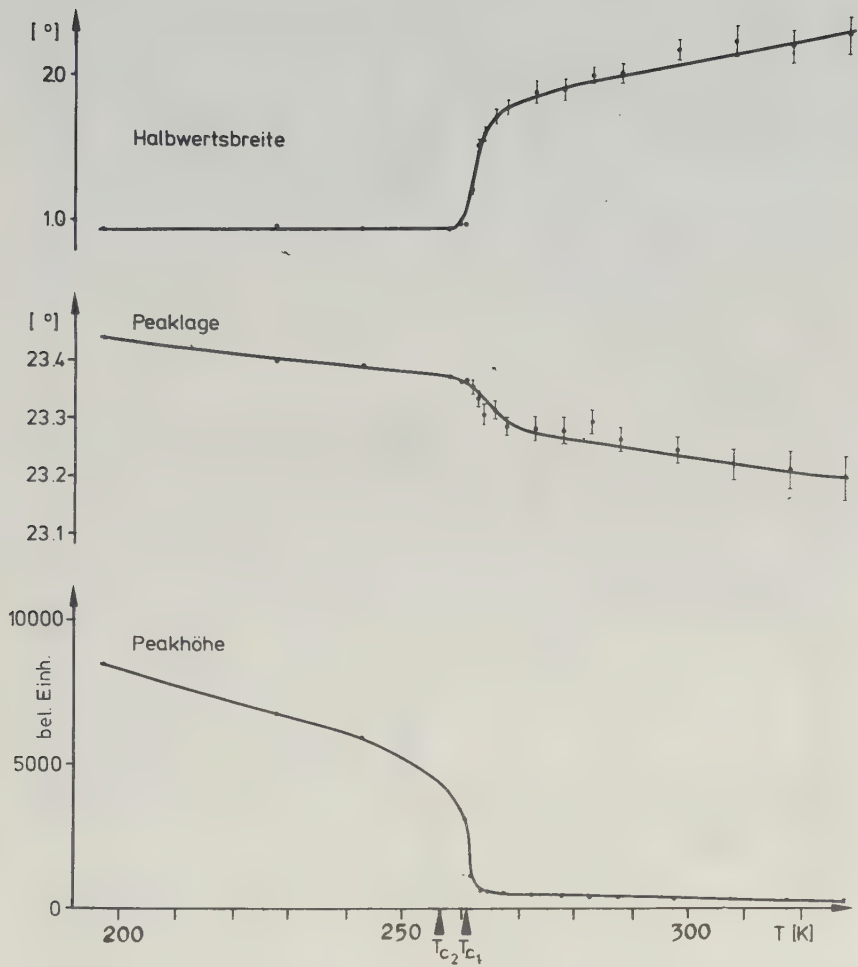


Fig. 26. Temperaturabhängigkeit von Halbwertsbreite, Lage und Höhe der gemessenen Peaks bei Scan über die Position des Überstrukturreflexes (312) (2-Achsen-Diffraktometer MANI)

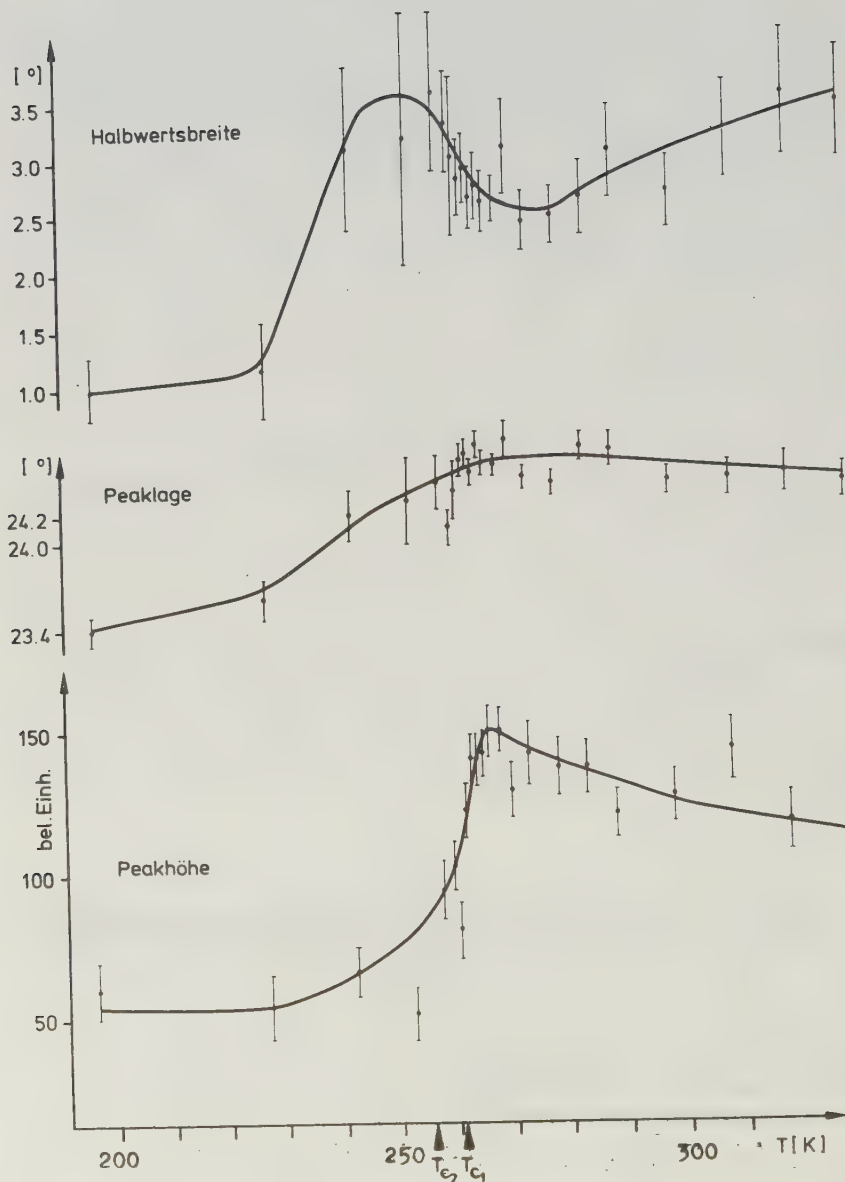


Fig. 27. wie Fig.26 mit um 5° um die $[\bar{1}11]$ -Achse verdrehtem Kristall

In Fig. 28 sind die integrierten Intensitäten für beide Scans dargestellt. Kritische Streuung, die sich in einem Maximum der Kurve (b) bei T_{c1} bemerkbar machen sollte, wird nicht beobachtet. Der relativ steile, aber kontinuierliche Abfall der Braggintensität läßt nicht klar erkennen, ob es sich um einen Phasenübergang 1. oder 2. Ordnung handelt, da er durch einen möglichen Anteil inelastisch gestreuter Intensität verfälscht sein kann.

Die Messungen wurden daher mit der 3-Achsen-Konfiguration des Instruments D10 wiederholt, wobei der Analysator so positioniert wurde, daß nur der rein elastische Anteil registriert wird ($\Delta E \sim 0,1$ THz). Es wurden wieder radiale Scans über die Position des Überstrukturreflexes (532) gefahren und gaußförmige Profile an die Daten angepaßt. Die einzelnen Parameter zeigen dasselbe Temperaturverhalten wie bei den integralen Messungen. Die Ergebnisse für die integrierten Intensitäten sind in Fig. 29 zusammengefaßt. Kurve (a) wurde mit steigender, Kurve (b) mit sinkender Temperatur aufgenommen. Wegen Domäneneffekten erreicht Kurve (b) nicht dieselbe Sättigungsintensität wie Kurve (a). Wegen der nicht gleichmäßigen Verteilung der Domänen weisen die Reflexe (352) und (235) bei $T = 259,3$ K unterschiedliche Intensitäten auf (in Fig. 29 durch offene Kreise gekennzeichnet). Zum besseren Vergleich wurde Kurve (b) daher bei $T = 244$ K auf Kurve (a) skaliert. Dies ist in Fig. 29 durch die gestrichelte Linie beschrieben. Es existieren einige weitere Messungen bis $T = 205$ K, für die die beiden Kurven völlig parallel verlaufen. Offenbar spielen beim Abkühlen in dem Temperaturbereich zwischen T_{c1} und T_{c2} Relaxationseffekte eine wichtige Rolle: Während beim Aufheizen des Kristalls aufeinanderfolgende Messungen bei konstanter Temperatur im Rahmen der Statistik denselben Wert ergeben, zeigen entsprechende Messungen während des Abkühlens ein kontinuierliches Ansteigen der Intensität. Dies wird besonders deutlich durch die Messungen bei $T = 259,2$ K (in Fig. 29 durch Pfeile gekennzeichnet): Nachdem der Kristall wegen eines Reaktorausfalls für 2 Tage auf konstanter Temperatur ($\pm 0,1$ grd) gehalten wurde, erreicht Kurve (b) genau Kurve (a). Man erkennt weiterhin die Andeutung einer geringen Hysterese von etwa $0,2$ grd, die jedoch in der Größenordnung der Temperatureauflösung des Geräts liegt.

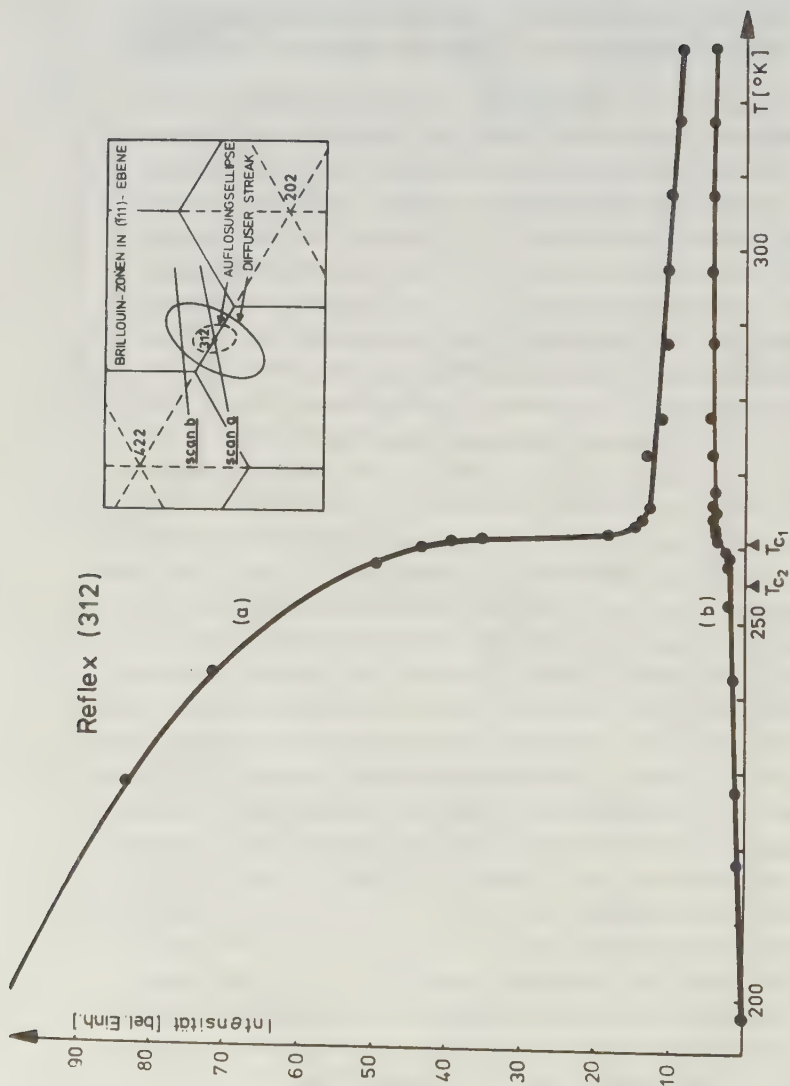


Fig. 28. Temperaturabhängigkeit (steigende Temperatur) des (312)-Reflexes (integrierte Intensität):
(a) Braggposition, (b) neben der Braggposition (vgl. Text) (2-Achsen-Diffraktometer MANI)

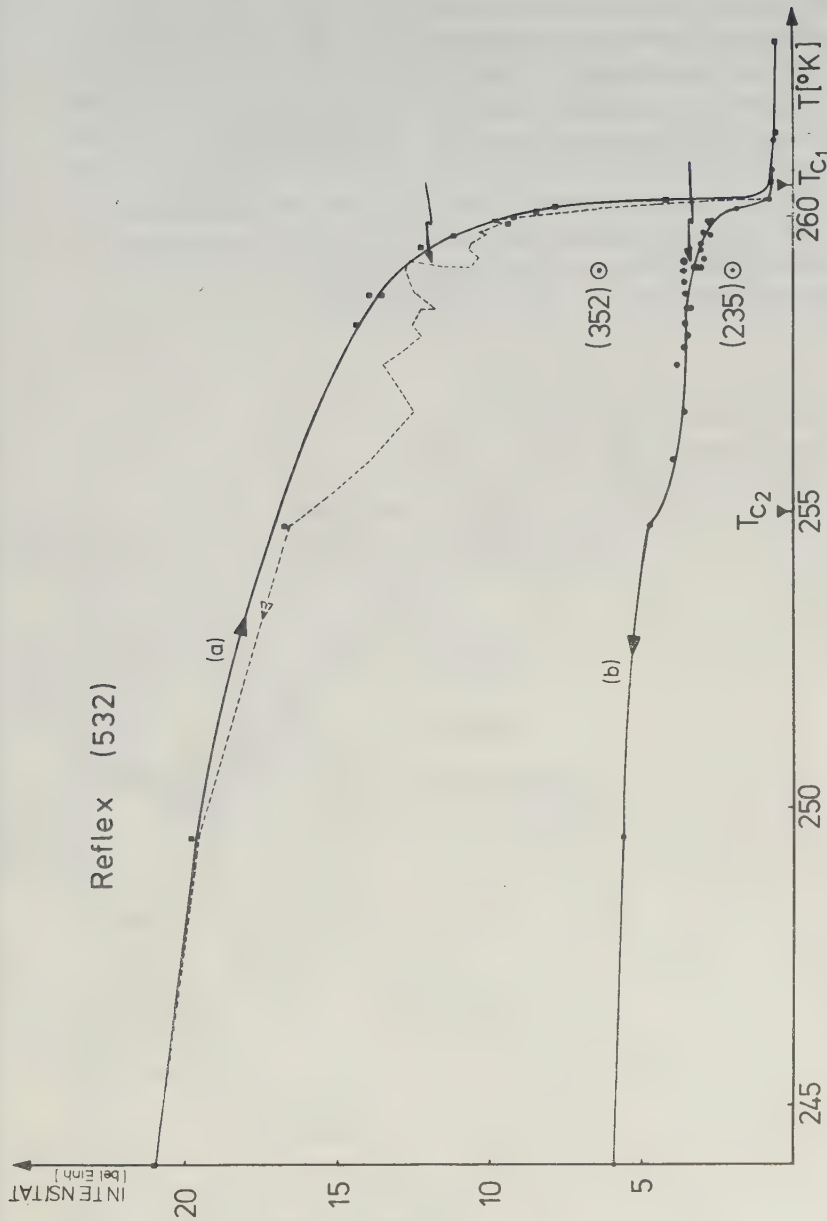


Fig. 29. Temperaturabhängigkeit des elastischen Anteils des (532)-Reflexes mit steigender (a) und sinkender (b) Temperatur (β -Achsen-Spektrometer D10) -weitere Erläuterungen im Text

Kurve (a) zeigt denselben steilen Abfall nahe T_{c1} , wie er auch bei den integralen Messungen beobachtet wurde (Fig. 28), d. h. die inelastisch gestreute Intensität besitzt keinen besonders starken Anstieg in der Nähe der Phasenumwandlung. Unklar bleibt weiterhin die Bedeutung des kleinen "elastischen" Restes, der auch oberhalb T_{c1} beobachtet wird (vgl. die Diskussion auf S. 72) und der nur sehr langsam mit steigender Temperatur abnimmt.

Der Meßpunkt bei 260,3 K deutet darauf hin, daß der Phasenübergang kontinuierlich ist. Eine ausführliche Diskussion, sowie die Anpassung an ein kritisches Gesetz folgt in Kap. V b).

d) Messungen der inelastischen Streuung am D7 (ILL)

Um einen ersten groben Überblick über das inelastische Verhalten des K_2SnCl_6 in der Nähe der Phasenübergänge zu erhalten, wurden einige Messungen am Flugzeitinstrument D7 des HFR in Grenoble zusammen mit dem Betreuer des Geräts, W. Just, durchgeführt /64/. Das Gerät ist eigentlich für die Messung der elastisch diffusen Streuung vorgesehen, liefert jedoch als "Abfall" mit geringer

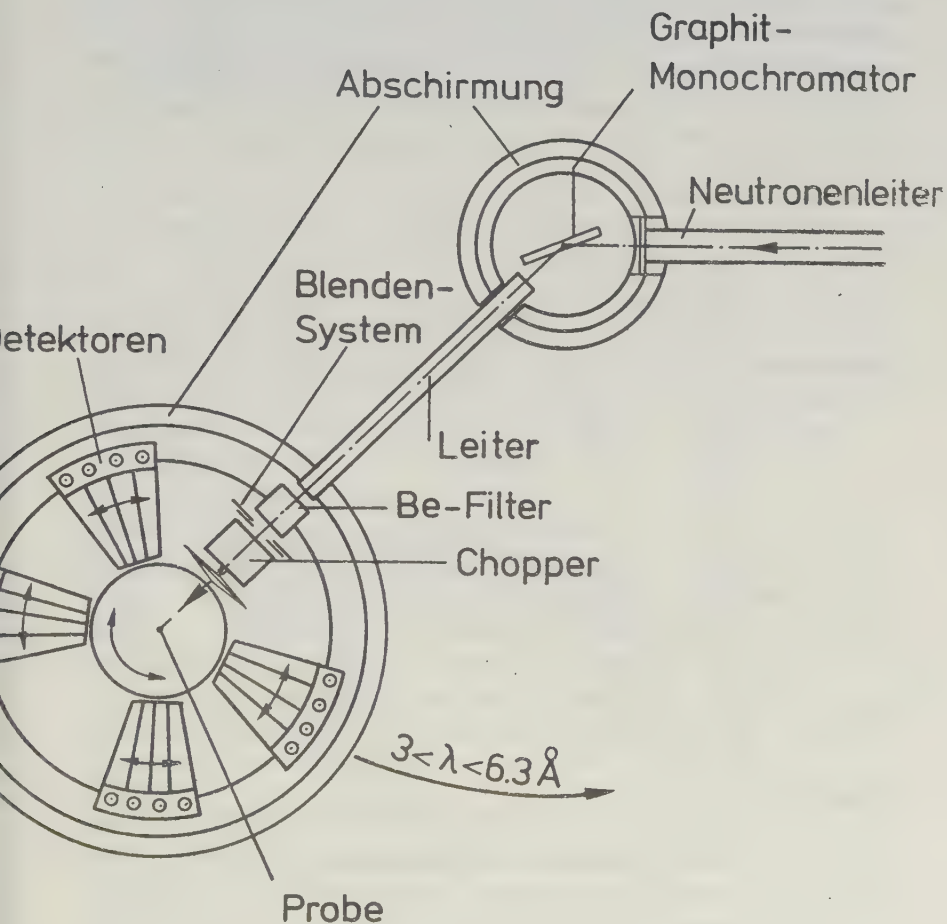


Fig. 30. Aufbau des Instruments D7

Auflösung auch das inelastische Spektrum. Eine ausführlichere Beschreibung des Geräts findet man in /65/. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Fig. 30. Aus dem weißen Spektrum des auf die kalte Quelle des Reaktors zielenden Neutronenleiters wurde mit einem Monochromator aus pyrolytischem Graphit eine Wellenlänge $\lambda = 4,77 \text{ \AA}$ ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 3 \%$) herausgefiltert. Die gleichzeitig reflektierte $\lambda/2$ -Komponente wurde mit einem polykristallinen Be-Filter unterdrückt. Durch einen weiteren Neutronenleiter gelangen die monochromatischen Neutronen über einen Monitorzähler zu einem mechanischen Chopper, der den Strahl pulst. Nach der Streuung in der Probe werden die Neutronen in 32 Zählrohren in Abhängigkeit von der Flugzeit Chopper-Probe-Detektor in einen Vielkanalanalysator eingezählt. Das entsprechende Flugzeitdiagramm ist in Fig. 31 dargestellt. Mit

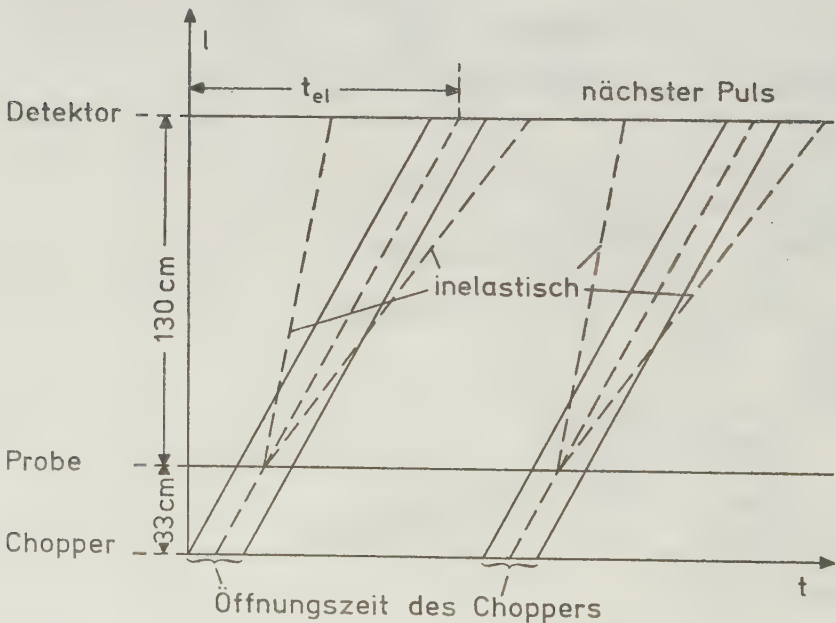


Fig. 31. Flugzeitdiagramm

$$E_f = \frac{m_n}{2} \left(\frac{l}{t} \right)^2 \quad (7)$$

(m_n = Masse des Neutrons, l = Flugweg, t = Flugzeit)

kann die Energie E_f der gestreuten Neutronen bestimmt werden

($\frac{\Delta E}{E} \approx 10\%$).

Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in der [111]-Zone des Kristalls durchgeführt. Bei festen Stellungen 2θ der 32 Zählrohre wurde der Setzwinkel des Kristalls 4ω um 5° (Schrittweite $0,5^\circ$) variiert. Durch 2θ und 4ω ist die Richtung der gestreuten Neutronen bestimmt, durch Gl. (7) außerdem die Energie bzw. die Länge des Wellenvektors

$$k_f^2 = \frac{2m_n}{\hbar^2} E_f, \quad (8)$$

d. h. jeder gemessenen Flugzeit entspricht ein anderer Impulsübertrag $\underline{Q} = \underline{k}_f - \underline{k}_i$. Die während des Experiments eingestellten Verhältnisse sind in Fig. 32 veranschaulicht. Die Abb. zeigt einen Ausschnitt von Schnitten der Brillouinzone mit der (111)-Ebene im reziproken Raum. Die eingezeichneten Punkte sind Γ -Punkte bzw. X-Punkte, wobei die Γ -Punkte in der Mitte der gestrichelten Linien (Σ -Punkte), die X-Punkte in der Mitte der dick ausgezogenen Linien (S-Punkte) liegen (vgl. Fig. 12 b). Auf diesem Untergrund sind für eine feste Stellung 4ω des Kristalls der einfallende Wellenvektor $\underline{k}_i$ und die den einzelnen Zählrohren entsprechenden Richtungen von $\underline{k}_f$ eingetragen. Der durch den Ursprung des reziproken Gitters gehende Kreis um den Punkt P bedeutet $k_i = k_f$, d. h. der Energieübertrag $\Delta E = 0$. Jedem Energieübertrag ΔE , d. h. jeder Zeit t im Flugzeitspektrum entspricht ein solcher Kreis um P, von denen einige weitere in Fig. 32 eingezeichnet sind. Damit können Energie $\hbar\omega = \Delta E = (1/2m_n)(k_f^2 - k_i^2)$ (Energiesatz) und Impuls $\underline{q} = \underline{Q} - \underline{\tau}$ (Impulssatz; $\underline{\tau} = 2\hbar\underline{H}$ = reziproker Gittervektor) der Phononen bestimmt werden.

Ein typisches Flugzeitspektrum ist in Fig. 33 dargestellt. Etwa bei Kanal 100 sitzt ein starker elastischer Peak, der von der inkohärenten Streuung herrührt. Links daneben (Energiegewinn) erkennt man zwei weitere breite Peaks, die der Streuung an optischen (etwa bei Kanal 35; $\Delta E \approx 19$ meV) und akustischen (etwa bei Kanal 60; $\Delta E \approx 5$ meV) Phononen entsprechen. Wegen der schlechten Energieauflösung des Geräts sind einzelne Phononen nicht aufgelöst.

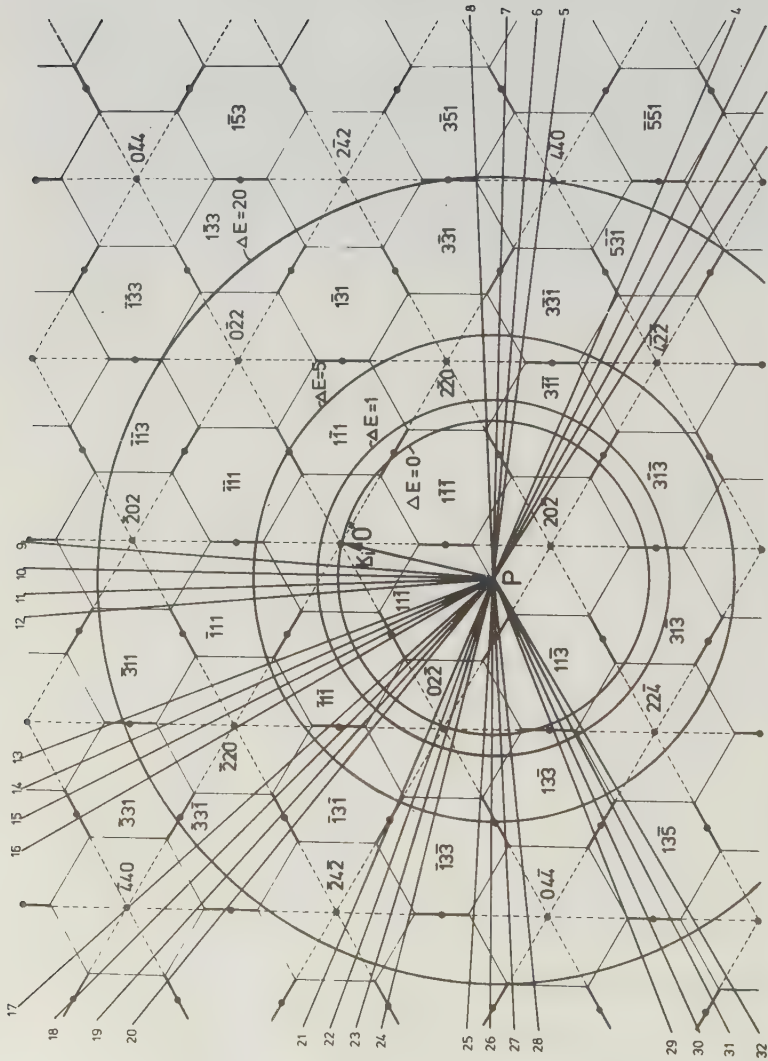


Fig. 32. Streugeometrie bei der Messung am Flugzeitinstrument D7. Die Zahlen am Rand bezeichnen die Nummern der einzelnen Zählrohre - weitere Erläuterungen im Text (ΔE in meV)

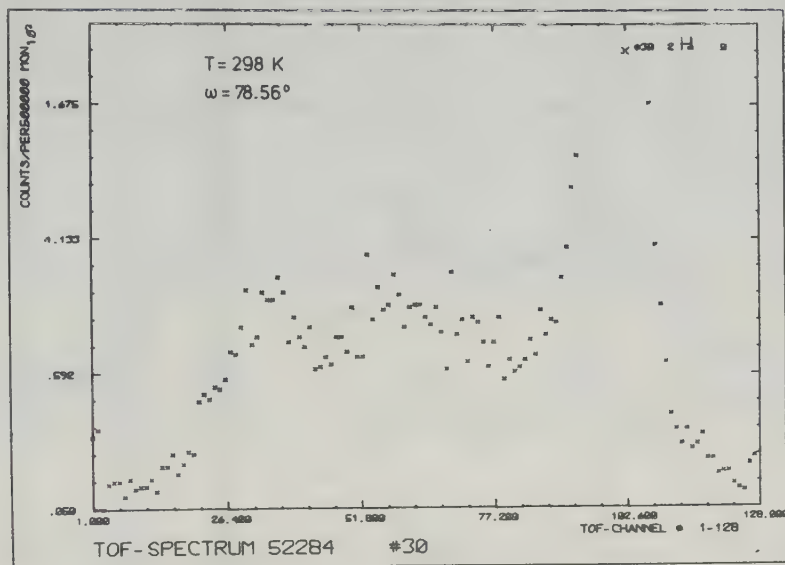


Fig. 33. Flugzeitspektrum

Wegen der geringen Anzahl inelastisch gestreuter Neutronen wurden zur Auswertung jeweils 5 Flugzeitspektren, die zu aufeinanderfolgenden Einstellungen $\Delta\omega$ des Kristalls gehören, aufaddiert. Dadurch wird zwar die Auflösung im Q-Raum künstlich verschlechtert, dafür aber die Statistik etwas verbessert. Die meisten der so gewonnenen Spektren zeigen ein erwartetes Temperaturverhalten: Durch den höheren Besetzungsfaktor nimmt die Intensität mit höheren Temperaturen leicht zu. Ein Beispiel zeigt Fig. 34 für Detektor 21. Mit diesem Zählrohr werden kleine Energieüberträge in der Nähe eines Γ -Punktes (Reflex $(02\bar{2})$, vgl. Fig. 32) registriert. Entsprechend dem Einmünden der akustischen Dispersionszweige nach $\hbar\omega = 0$ für $q = 0$ (Γ -Punkt) bildet sich eine Schulter in der Flanke des elastischen Peaks aus. Ein möglicher weicher, optischer Mode am Γ -Punkt kann in Übereinstimmung mit den Auslöschungsregeln des inelastischen Strukturfaktors (Gl. (III, 22)) nicht beobachtet werden.

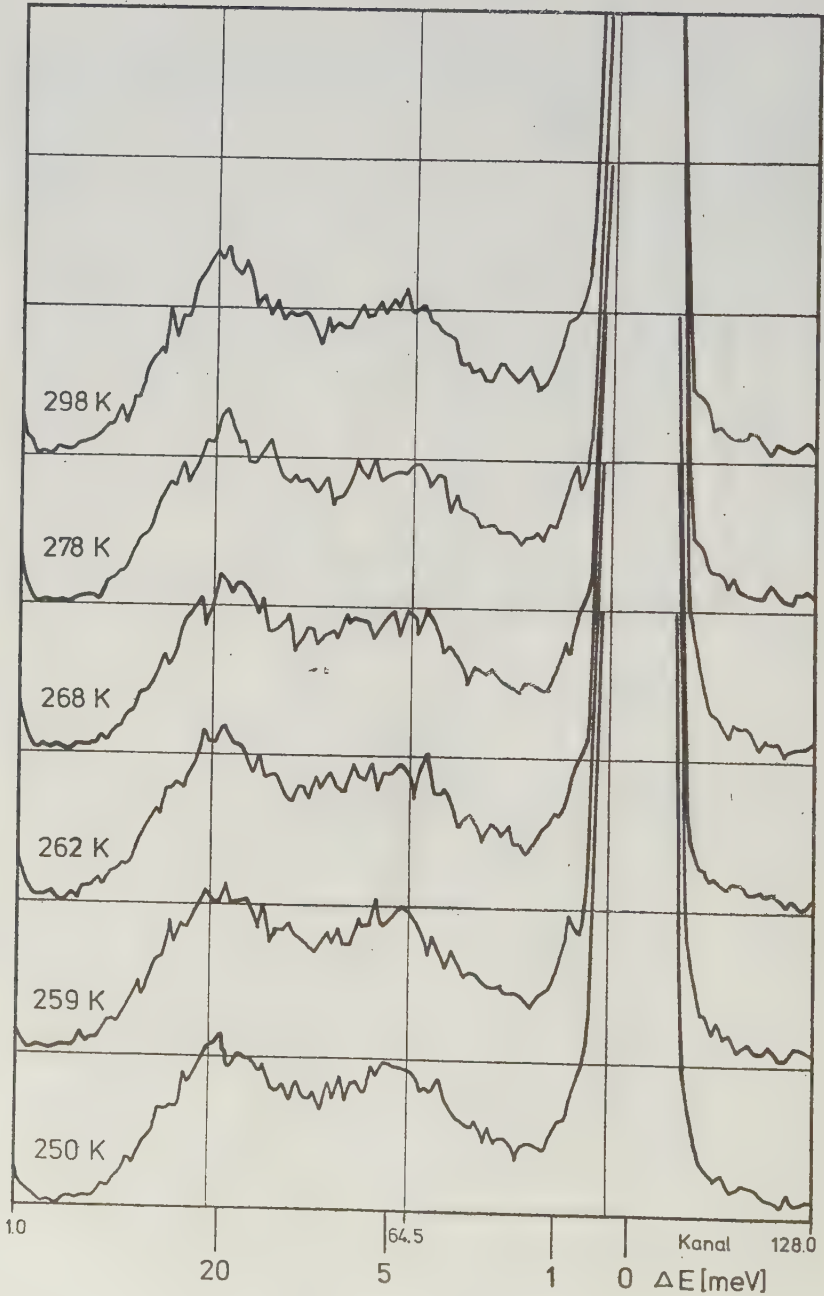


Fig. 34. Aufaddierte (s. Text) Flugzeitspektren für Detektor 21 bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind jeweils um den gleichen Betrag verschoben und besitzen die gleiche Intensitätskala (willkürlich).

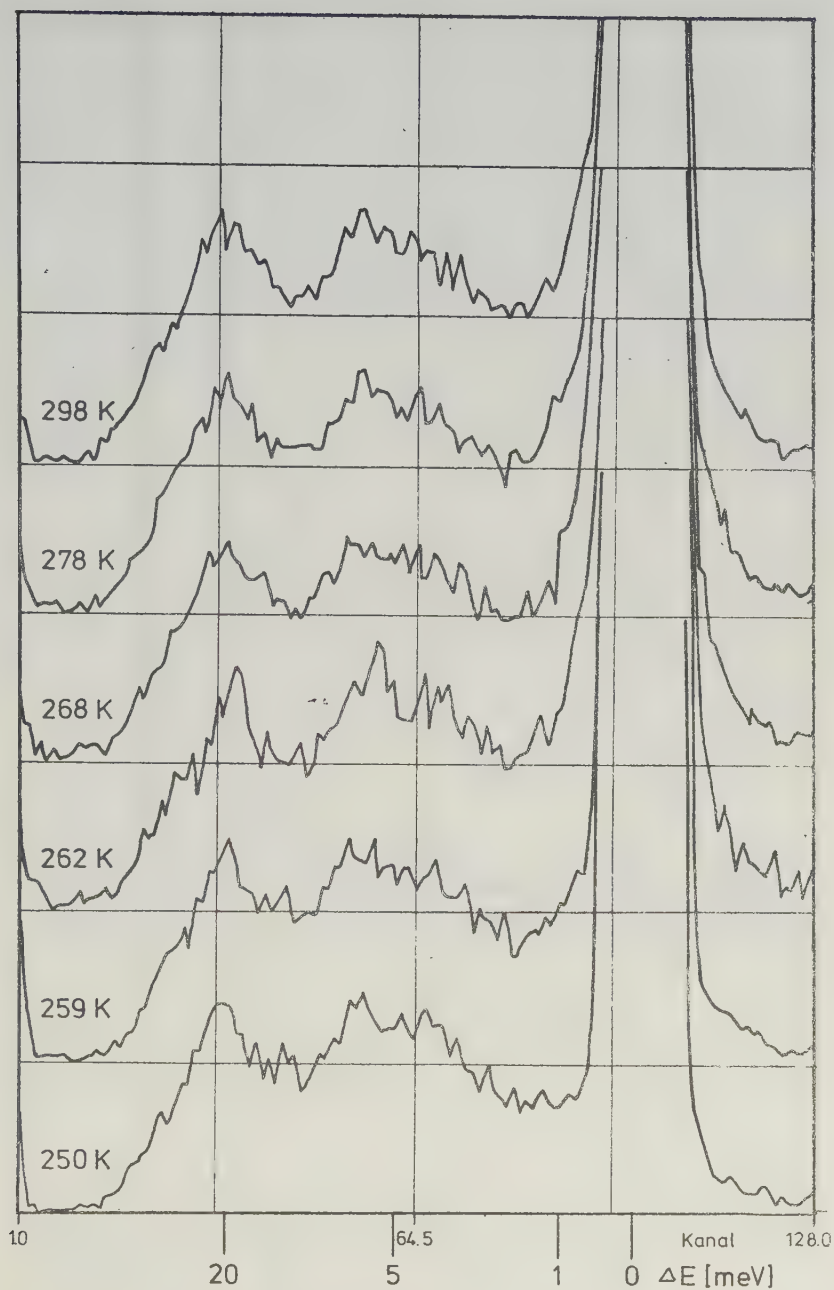


Fig. 35. wie Fig. 34 für Detektor 30

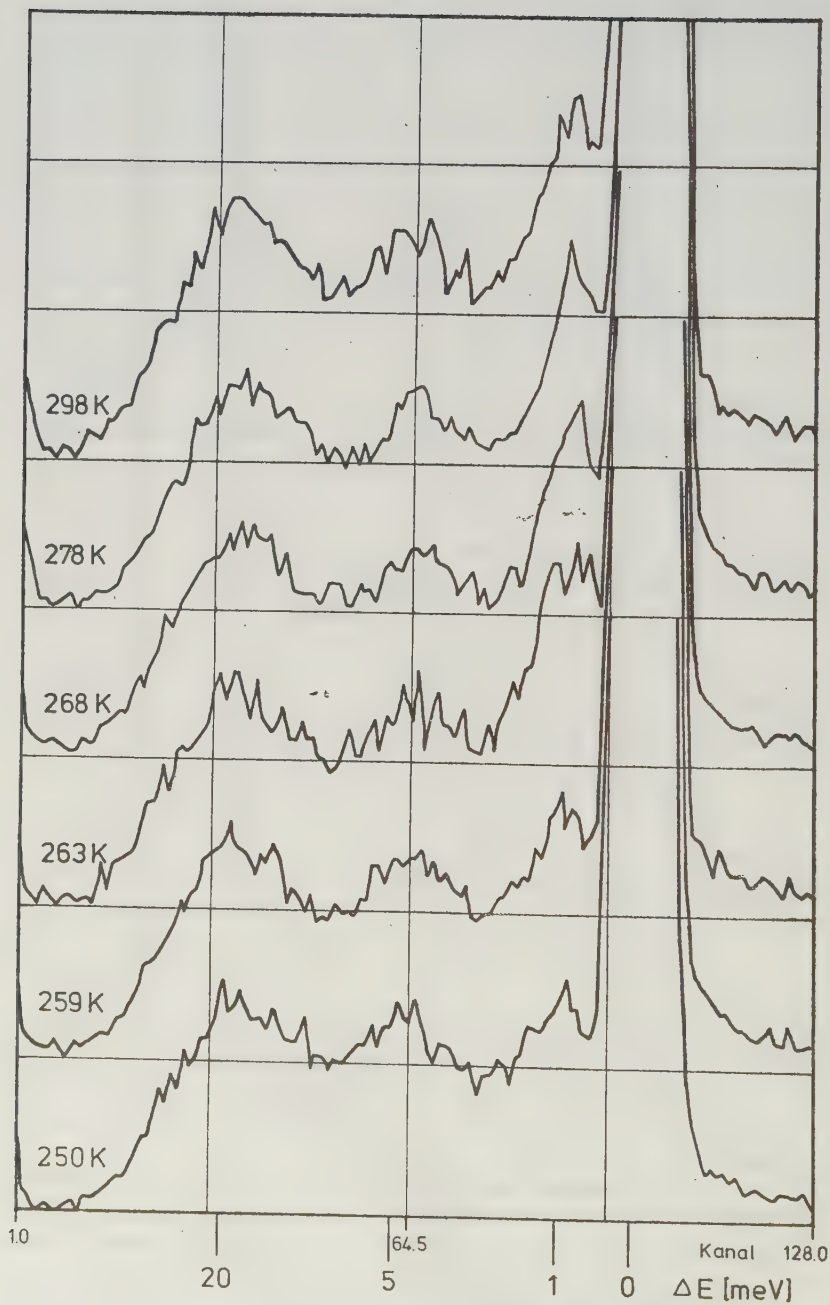


Fig. 36. wie Fig. 34 für Detektor 1

In den Flugzeitspektren derjenigen Zählrohre, mit denen geringe Energieübergänge in der Nähe eines X-Punktes gemessen werden, fällt dagegen ein zusätzlicher Peak auf, der mit einem tief liegenden optischen Mode identifiziert werden kann. Diese Peaks zeigen ein besonderes Temperaturverhalten in der Nähe des Phasenübergangs. In Fig. 35 sind die Spektren für Detektor 30 zusammengestellt. Mit diesem Zählrohr werden kleine Energieüberträge sehr nahe am X-Punkt (an der Stelle des Überstrukturreflexes $(12\bar{3})$, vgl. Fig. 32) registriert. Während bei $T = 250$ K noch nichts zu erkennen ist, erscheint kurz unterhalb von T_{C1} bei $T = 259$ K ein Peak bei ca. 0,8 meV. Nach dem Durchgang durch die Phasenumwandlung wandert der Peak etwas weiter in die elastische Linie hinein ($\Delta E \approx 0,6$ meV) und die Intensität nimmt stark zu. Bei noch höheren Temperaturen bleiben die Lage und die Intensität praktisch konstant.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Detektor 1 (Fig. 36), mit dem in einem etwas größeren Abstand vom X-Punkt (in der Nähe des Überstrukturreflexes $(3\bar{1}\bar{2})$) geringe Energieüberträge gemessen werden (vgl. Fig. 32). Hier tritt der zusätzliche Peak schon bei 250 K auf ($\Delta E \approx 1$ meV). Die Intensität nimmt bis zur Phasenumwandlung stark zu und bleibt oberhalb T_{C1} wieder praktisch konstant. Die Lage ändert sich dabei kaum.

Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich dahingehend interpretieren, daß in der kubischen Phase ($T > T_{C1}$) in der Umgebung des X-Punkts niederenergetische Moden ($\hbar\omega \gtrsim 0,6$ meV) existieren, die über den betrachteten Temperaturbereich im Rahmen der Messgenauigkeit temperaturunabhängig sind. Unterhalb von T_{C1} deutet sich ein "Hartwerden" dieser Moden an, in Übereinstimmung mit den Raman-Messungen von Winter et al./8/.

V. DISKUSSION

a) Struktur

Die Strukturen in den verschiedenen Phasen des K_2SnCl_6 wurden mit dem Rietveld'schen Profilverfeinerungsprogramm anhand von Messungen am Pulver bestimmt. Dabei ist jedoch vorausgesetzt, daß in den Pulverdiagrammen nur scharfe Reflexe auftreten. Tatsächlich wurde aber ein deutlicher Anteil diffus gestreuter Intensität beobachtet. Solange dieser Anteil inelastischer Natur ist (kubische Phase), wird die so ermittelte Struktur nicht beeinflusst, wenn die inelastisch diffuse Komponente vorher absepariert wurde. Anders ist es dagegen, wenn die diffus gestreute Intensität auch größere elastische Anteile enthält, da dann auch die Intensitäten der scharfen Reflexe geändert werden können.

Die Messungen haben nun ergeben, daß in der diffusen Streuung in Phase II elastische und inelastische Anteile überlagert sind, während bei sehr tiefen Temperaturen (in Phase I) hauptsächlich elastische Anteile vorhanden sein dürften. Dies bedeutet, daß mit dem benutzten Verfahren in den beiden Tieftemperaturphasen nur eine "gemittelte" Struktur bestimmt worden ist. Eine exaktere Bestimmung müßte auch eine mögliche Fehlordnung des Kristalls berücksichtigen (vgl. z. B. /66/).

Da die genaue Form des "statischen" Streaksystems bei tiefen Temperaturen nicht bekannt ist, können hier nur einige Plausibilitätsbetrachtungen durchgeführt werden: Die Interpretation des "dynamischen" Streaksystems in der Hochtemperaturphase hat gezeigt, daß es sich um eine korrelierte Bewegung der Cl_6 -Oktaeder in (hk0)-Ebenen handelt (gleichphasige Drehung aller Oktaeder in dieser Ebene um die zu c parallele Richtung), während zwischen diesen Ebenen praktisch keine Korrelation besteht (bis auf eine leichte Bevorzugung der gegenphasigen Drehung - Anstieg der diffusen Streuung am X-Punkt). Nach dem Durchgang durch die Phasenumwandlung werden die Oktaeder in den verdrehten Lagen "eingefroren". Wegen der schwachen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ebenen ist nun zu vermuten, daß in Richtung der c-Achse keine strenge Ordnung vorliegt.

Bezeichnet man die Verdrehung der Oktaeder nach links mit A, diejenige nach rechts mit B, so ergeben sich für zwei aufeinanderfolgende Ebenen die beiden Einstellmöglichkeiten AB (gegenphasige Drehung) und AA = BB (gleichphasige Drehung) entsprechend einer Kondensation am X-Punkt ($\rightarrow$ Raumgruppe D_{4h}^{6}) bzw. am Γ -Punkt ($\rightarrow C_{4h}^{5}$). Betrachtet man nur die Cl-Atome, für die die Bindungsrichtung Sn - Cl senkrecht zur c-Achse liegt (nur sie ergeben eine Änderung der Intensität), so lautet der Strukturfaktor für die kubische Phase

$$F = 4 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+k) \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+l) [\cos 2\pi h x + \cos 2\pi k x] \quad (1)$$

Für die beiden Motive AB bzw. AA erhält man

$$F_1 = 4 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+k) \left\{ \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+l) [\cos 2\pi h x + \cos 2\pi k x] + \sin^2 \frac{\pi}{2} (h+l) [2\pi y (h \sin 2\pi k x - k \sin 2\pi h x)] \right\} \quad (2)$$

bzw.

$$F_2 = 4 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+k) \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+l) [\cos 2\pi h x + \cos 2\pi k x + 2\pi y (h \sin 2\pi k x - k \sin 2\pi h x)] \quad (3)$$

Dabei ist $x = x_0 \cdot \cos \varphi$ und $y = x_0 \cdot \sin \varphi$, wenn x_0 der Ortsparameter für Cl* und φ der Winkel ist, um den die Oktaeder verdreht sind. Da hier nur kleine Drehwinkel φ auftreten, ist y eine kleine Größe. Bei der Ableitung der Gln. (2) und (3) wurde daher näherungsweise $\cos 2\pi(h,k)y = 1$ und $\sin 2\pi(h,k)y = 2\pi(h,k)y$ gesetzt.

Nimmt man der Einfachheit halber an, daß die Verteilung statistisch unabhängig ist, und sei p_1 die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Motivs AB, p_2 dasjenige für AA ($p_1 + p_2 = 1$), so erhält man für die scharfen Reflexe

$$|F|^2 = 16 \left| \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+k) \left\{ \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+l) [\cos 2\pi h x + \cos 2\pi k x] + [p_1 \sin^2 \frac{\pi}{2} (h+l) + p_2 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+l)] \times \right. \right. \quad (4) \\ \left. \left. \times [2\pi y (h \sin 2\pi k x - k \sin 2\pi h x)] \right\} \right|^2$$

* in der kubischen Phase

und für die diffusen Reflexe

$$|\Delta F|^2 = 16 p_1 p_2 \left| \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+k) \cos \pi (h+l) \times \right. \\ \left. \times [2\pi y (h \sin 2\pi h x - k \sin 2\pi k x)] \right|^2 \quad (5)$$

Der Strukturfaktor für die "statisch" diffuse Streuung besitzt die gleiche Form, wie derjenige für die "dynamisch" diffuse Streuung (Gl. (III, 27)). Einen guten Hinweis darauf, daß das angenommene Fehlordnungsmodell näherungsweise richtig ist, liefert daher die Beobachtung, daß die Form des diffusen Untergrunds in den Pulverdiagrammen bei tiefen Temperaturen derjenigen oberhalb von T_{c1} sehr ähnlich ist (vgl. Fig. 21).

Mit diesem Modell ergibt sich auch eine Möglichkeit zur Interpretation der Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung in Phase II (s. S. 55). Der Strukturfaktor für die scharfen Reflexe (Gl. (4)) gibt für die gegenphasige Drehung (p_1) Überstrukturreflexe mit $h + l$ ungerade und für die gleichphasige Drehung (p_2) Änderungen der Intensitäten der Grundstrukturreflexe mit $h + l$ gerade. Da x ungefähr gleich $1/4$ ist, werden diese Änderungen nur für h, k ungerade stark. Die ausgezeichnete Anpassung in Phase I läßt nun darauf schließen, daß bei tiefen Temperaturen $p_2 \ll p_1$, während der etwas schlechtere R-Faktor in Phase II durch ein merklich von 0 verschiedenes p_2 verursacht sein könnte. Ebenso könnte dadurch auch die berechnete Verzerrung der Cl_6 -Oktaeder hervorgerufen worden sein. Der Strukturfaktor für die durch die Verzerrung bewirkten Intensitätsänderungen lautet

$$\Delta F_{\text{verz.}} = 8 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+k) \cos^2 \frac{\pi}{2} (h+l) \times \\ \times \{ 2\pi \Delta x [h \sin 2\pi h x + k \sin 2\pi k x - 2l \sin 2\pi l x] \} \quad (6)$$

Dabei wurde eine Verzerrung entsprechend der E_g -Symmetrie (vgl. Fig. 39) eingesetzt, die auch durch die Verfeinerung geliefert wird. Die Größe dieser Verzerrung Δx wurde wieder als klein angenommen, so daß die entsprechenden Sinus durch das Argument und die Cosinus durch 1 ersetzt werden können. Gl. (6) liefert ebenfalls stärkere Intensitätsänderungen nur für Reflexe mit h, k, l ungerade, so daß es sich möglicherweise nur um eine

scheinbare Verzerrung handelt, und die Oktaeder tatsächlich auch in der Zwischenphase regulär bleiben. Das angenommene Modell der Überlagerung zweier Strukturen in den Raumgruppen D_{4h}^6 und C_{4h}^5 wäre auch konsistent mit den zitierten NQR-Messungen (vgl. Fig. 1. b), da in diesem Fall 3 verschiedene Cl-Komplexe auftreten.

Eine genauere Auswertung der Pulverdiagramme müßte eine mögliche Fehlordnung mitberücksichtigen. Ebenso müßten diffuse (statische und dynamische) Effekte mit in das Verfeinerungsprogramm eingebaut werden. Allerdings würde das Programm wesentlich umfangreicher werden, da die Intensitätsverteilung nach der Faltung mit der Auflösungsfunktion im Gegensatz zu den scharfen Effekten im allgemeinen nicht mehr analytisch darstellbar ist (vgl. Kap. III e und Anhang A). Die Intensitäten und deren Ableitungen nach den zu verfeinernden Parametern müßten numerisch berechnet werden, was bei "least squares"-Programmen häufig zu Konvergenzschwierigkeiten führt. Ein solches Programm müßte außerdem den inkohärenten Untergrund und die thermisch diffuse Streuung berücksichtigen. Der Hallenuntergrund kann grundsätzlich durch eine entsprechende Leermessung eliminiert werden. Die Versuche, den diffusen Untergrund zu berechnen (Kap. III e), haben gezeigt, daß es im Prinzip möglich sein sollte, das gesamte Pulverdiagramm numerisch zu interpretieren.

b) Phasenübergänge

Die zu den beiden Tieftemperaturstrukturen des K_2SnCl_6 führenden Schwingungsmoden sind in Fig. 37 abgebildet. Die schwarzen Pfeile entsprechen der A_{2g} -Mode am X-Punkt in der Raumgruppe O_h^5 (vgl. Fig. 40), während sich die weißen Pfeile aus einer geeigneten Linearkombination der Basisvektoren für die E_g -Mode am Γ -Punkt der Raumgruppe D_{4h}^6 (vgl. Fig. 41) ergeben. Auf die den 2. Phasenübergang bei T_{c2} treibende Schwingung konnte nur auf-

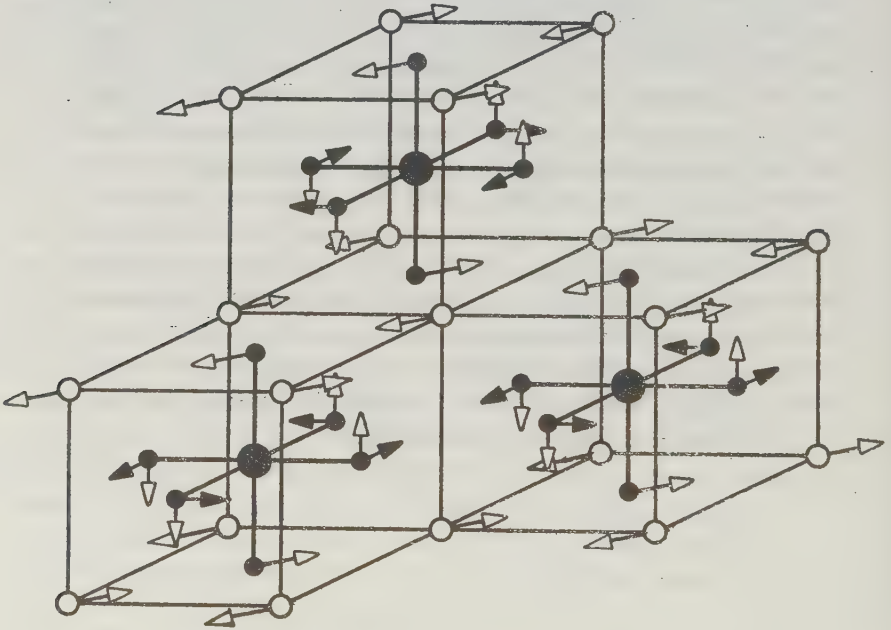


Fig. 37. Kombination der A_{2g} -Mode am X-Punkt (O_h^5) (schwarze Pfeile) und E_g -Mode am Γ -Punkt (D_{4h}^6) (weiße Pfeile).

grund der für Phase I ermittelten Struktur geschlossen werden. Dagegen kann die starke Anregung der A_{2g} -Mode am X-Punkt direkt durch die Interpretation des diffusen Streaksystems belegt werden. Die Messungen am Flugzeitinstrument D7 ergaben dafür eine Energie von ca. 0,6 meV. Oberhalb von T_{c1} ist diese Schwingung praktisch temperaturunabhängig (vgl. Fig. 28, Kurve (b) sowie Fig. 35 und 36), während sie unterhalb der Übergangstempera-

tur sehr schnell "hart" wird. Man hat es also nur in den Tieftemperaturphasen mit einem typischen "soft mode"-Verhalten zu tun. Aus dem Fehlen eines deutlichen Maximums der diffusen Streuung (Fig. 28 (b)) läßt sich vermuten, daß die Frequenz der Mode nicht vollkommen zu 0 wird. Man kann dieses Verhalten erklären, wenn man annimmt, daß sich der Oktaeder in einem Potentialtopf bewegt, der in der Mitte (hochsymmetrische Lage der Cl-Atome) ein Maximum besitzt (vgl. die elektrostatischen Überlegungen von Morfee et al. /44/ - s. Einleitung). Bei hohen Temperaturen reicht die Energie der Oktaeder immer aus, diese Potentialschwelle zu überwinden. Nach der Phasenumwandlung würde er sich dann vorwiegend nur auf der einen Seite des Potentialtopfs bewegen.

Die Unregelmäßigkeiten der Kurve (b) in Fig. 29 (Abkühlen) zeigen, daß beim "Einfrieren" der Oktaeder Relaxationseffekte auftreten. Dagegen nimmt beim Aufwärmen des Kristalls die Intensität der Überstrukturreflexe monoton ab, was auf einen Phasenübergang 2. Ordnung schließen läßt (bis auf einen möglichen kleinen Sprung sehr nahe bei T_{c1}). Als Ordnungsparameter für den Phasenübergang kann der Drehwinkel der Oktaeder φ genommen werden. Gl. (2) zeigt, daß für kleine φ ($\sin \varphi \approx \varphi$) die Intensität der Überstrukturreflexe direkt proportional zu φ^2 ist. Dabei muß allerdings die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors mitberücksichtigt werden. Der Einfachheit halber wurde hier für den Exponenten eine lineare T-Abhängigkeit angenommen (harmonische Debye-Theorie), obwohl diese tatsächlich komplizierter sein sollte (anharmonische Anteile). Die Anpassung der so korrigierten Intensitäten an ein kritisches Gesetz

$$I \propto \varphi^2 \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{2\beta} \quad (7)$$

zeigt Fig. 38 in einer doppelt logarithmischen Darstellung für die in Fig. 29 dargestellten Messungen am D10 (elastische Komponente). β bezeichnet dabei den kritischen Exponenten für den Ordnungsparameter. Man erhält $\beta \approx 1/10 - 1/12$ (Anpassung mit verschiedenen Datensätzen). Für die Messung der integralen (elastisch + inelastisch) Intensität am MAN I (Fig. 28) ergibt sich $\beta \approx 1/8 - 1/10$. Die erhaltenen Werte für β weisen relativ große Fehler auf. Dies liegt an der geringen Anzahl von Mess-

punkten und einer großen Korrelation zwischen β und T_c bei der Anpassung nach der "least squares"-Methode.

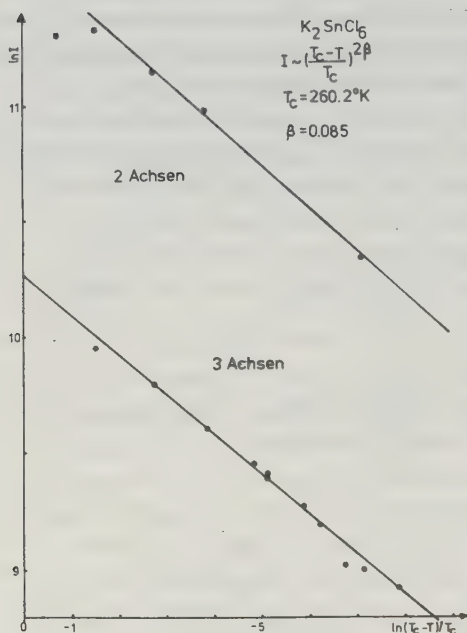


Fig. 38. Abhängigkeit der integrierten Intensität des (532)-Überstrukturreflexes von $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$. Die untere Kurve zeigt die elastische Komponente, die obere die integrale (el.+inel.) Streuung. (Messungen am D10)

Trotzdem deutet der relativ kleine Wert für β darauf hin, daß es sich bei dem Phasenübergang um ein 2-dimensionales Problem handelt. (Für ein 2-dimensionales Ising-Modell ist $\beta = 1/8$ gegenüber $\beta \approx 1/3$ für 3-dimensionale Modelle.) Dieser Befund stimmt gut mit der angenommenen starken Wechselwirkung in den (hk0)-Ebenen und der nur geringen Wechselwirkung zwischen diesen Ebenen überein. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Willemsen/67/ bei einer genauen Messung des Ausdehnungskoeffizienten am K_2OsCl_6 gefunden.

Über den 2. Phasenübergang bei T_{c2} können hier keine klaren Aussagen gemacht werden. Dazu müßte das Temperaturverhalten der Grundstrukturreflexe mit h, k, l ungerade genauer untersucht werden. (Einige Messungen am Pulver lassen wegen der zu schlechten Statistik keine eindeutigen Schlüsse zu.) Es sei aber darauf

hingewiesen, daß er sich auch durch eine Änderung der Gittermetrik bemerkbar macht. Die entsprechenden Messungen von Ihringer/3/ zeigen ein sprunghaftes Anwachsen der Gitterkonstanten c (gegenüber einer kontinuierlichen Änderung von a und b) und eine plötzliche Änderung des monoklinen Winkels β . Letzterer zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie er hier für die Temperaturabhängigkeit des Drehwinkels der Oktaeder um $[1\bar{1}0](\varphi_2$ in Fig.19) gefunden wurde. Es dürfte sich daher um einen Phasenübergang 1.Ordnung handeln.

VI. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFEMERKUNGEN

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der Streuung von Neutronen die Strukturen in den verschiedenen Phasen des K_2SnCl_6 durch Messungen am Pulver bestimmt und das Verhalten der Substanz in der Nähe der Phasenübergänge durch Messungen an Einkristallen untersucht.

Die Pulvermessungen wurden an den Neutronendiffraktometern MAN I (FRM) und D1A (ILL) durchgeführt. Bei Zimmertemperatur besitzt K_2SnCl_6 die bekannte K_2PtCl_6 -Struktur (Raumgruppe $O_h^5 - Fm\bar{3}m$). Bei $T_{c1} \approx 260,5$ K geht es in eine Struktur in der Raumgruppe $D_{4h}^6 - P4/mnc$ über. Dabei handelt es sich im wesentlichen um eine Drehung der Cl_6 -Oktaeder um die $[001]$ -Achse (gegenphasig in in Richtung c aufeinanderfolgenden $(hk0)$ -Ebenen). Bei $T_{c2} \approx 255$ K tritt eine weitere Umwandlung in eine Struktur in der Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/n$ ein, wobei die Oktaeder zusätzlich um die (kubische) $[110]$ -Achse gedreht werden (alle Oktaeder in Phase). Die Übergänge entsprechen der Kondensation einer A_{2g} -Mode am X-Punkt bzw. einer E_g -Mode am Γ -Punkt (in der Raumgruppe D_{4h}^6). Einige Schwierigkeiten bei der Verfeinerung der Struktur in der Zwischenphase konnten durch ein angenommenes Fehlordnungsmodell (statistische Verteilung der Verdrehungsrichtungen der Oktaeder in aufeinanderfolgenden Ebenen) erklärt werden.

Die Modulation des Untergrunds in den Pulverdiagrammen ist durch die Streuung der Neutronen an niederfrequenten externen optischen Gitterschwingungen zwischen dem Γ - und X-Punkt (Δ -Punkte) ($T_{1g}(\Gamma) \rightarrow A_2(\Delta) \rightarrow A_{2g}(X)$) verursacht. Ein entsprechendes Streaksystem wurde von Ihringer/3/ bei Messungen an Einkristallen mit Röntgenstrahlen beobachtet. Daß es sich dabei tatsächlich um inelastische Prozesse handelt, konnte durch Messungen am Neutronenspektrometer D10 (ILL) bestätigt werden. Diese Messungen ergaben gleichzeitig Hinweise darauf, daß das Streaksystem bei tiefen Temperaturen "statisch" wird (in Übereinstimmung mit dem erwähnten Fehlordnungsmodell).

Messungen der diffusen Streuung am 2-Achsen-Diffraktometer MAN I (FRM) sowie am Flugzeitinstrument D7 (ILL) zeigten, daß die Energie der "weichen" Moden ($\hbar\omega \approx 0.6$ meV) oberhalb von T_{c1} praktisch temperaturunabhängig ist, während sie unterhalb sehr schnell ansteigt ("soft mode"-Verhalten). Die Intensität der Überstrukturreflexe (charakteristisch für den Phasenübergang bei T_{c1}) ist proportional zum Quadrat des Verdrehungswinkels der Oktaeder (Ordnungsparameter). Während beim Abkühlen zwischen T_{c1} und T_{c2} Relaxationseffekte auftreten, zeigt sich beim Aufwärmen ein kontinuierlicher Abfall der Intensität, was auf einen Phasenübergang 2.Ordnung schließen läßt (bis auf einen möglichen kleinen Sprung sehr nahe bei T_{c1}). Der kritische Exponent $\beta \approx 1/10$ deutet darauf hin, daß es sich um ein 2-dimensionales Problem handelt. Die Messungen von Ihringer/3/ zeigen, daß der Phasenübergang bei T_{c2} 1.Ordnung ist.

Zur Auswertung der Pulvermessungen wurde ein Profilverfeinerungsprogramm von Rietveld /15/ benutzt. Messungen an einigen einfachen Substanzen mit bekannten strukturellen Parametern (Ni, Si, Ge, Pb und Al_2O_3) ergaben, daß mit dieser Methode die Atomkoordinaten sehr genau bestimmt werden können, während die berechneten Temperaturparameter etwas größere Fehler aufweisen, aber zumindestens relativ richtig ermittelt werden. Eine große Relativgenauigkeit besitzen auch die Gitterkonstanten, wobei eine höhere Absolutgenauigkeit an der Unsicherheit bei der Bestimmung der Wellenlänge der einfallenden Neutronen scheiterte. Die erreichbaren Genauigkeiten hängen von der Auflösung des Geräts und der Intensität der gemessenen Reflexe ab. Ein Vorteil der Pulvermethode bei der Verfeinerung von Kristallstrukturen besteht darin, daß Effekte wie Extinktion und Absorption eine wesentlich geringere Rolle spielen als bei Einkristallverfahren und im allgemeinen vernachlässigt werden können. Bei Neutronen kommt hinzu, daß die atomaren Formfaktoren unabhängig vom Streuwinkel sind. Ein weiterer Vorteil der Pulvermethode zeigte sich bei der Bestimmung der Strukturen unterhalb der Phasenübergänge. Eine solche Bestimmung an Einkristallen wäre

durch die Bildung von Mehrlingen erheblich erschwert worden.

Die Zusammenarbeit mit Herrn Ihringer hat gezeigt, daß die größtmögliche Information aus einer gleichzeitigen Untersuchung des Problems mit Neutronen- und Röntgenstrahlen gezogen werden kann.

ANHANG A

Berechnung der diffusen Intensität in den Pulverdiagrammen

Die in Gl. (III, 32) und (III, 33) auftretenden Integrale lassen sich analytisch lösen, wenn man einen isotropen diffusen Streuquerschnitt annimmt. Dazu wird der diffuse Stab in einzelne isotrope Anteile um einen Vektor $\underline{k}_0 = \underline{\tau}' + \underline{q}'$ aufgeteilt (vgl. Fig. 20), die so normiert werden, daß das Integral über $\underline{q}'$ den tatsächlichen Streuquerschnitt (Gl. (III, 31)) ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{d\tau'}{d\Omega}(\underline{Q}) &= \frac{1}{2\pi D^2} \exp\left\{-\frac{Q_x^2 + (Q_y - \tau')^2}{2 D^2}\right\} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{D^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{Q_x^2 + (Q_y - \tau')^2 + (Q_z - q')^2}{2 D^2}\right\} dq' \end{aligned} \quad (A.1)$$

Dabei wurde die Summe über τ' zunächst weggelassen, da sie am Schluß ausgeführt werden kann. Außerdem sind die konstanten Faktoren herausgenommen, ebenso wie der inelastische Strukturfaktor, da dieser durch $F_{in}(Q_0, \tau')$ angenähert und damit aus der Integration herausgezogen werden kann. Das Koordinatensystem wird jetzt so gedreht, daß $Q_{x'}$ in die Richtung von $\underline{k}_0$ zeigt. Dann gilt für die einzelnen isotropen Anteile

$$\begin{aligned} \frac{d\tau^{(iso)}}{d\Omega}(\underline{Q}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} D^3} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{(Q_{x'} - k_0)^2 + Q_{y'}^2 + Q_{z'}^2}{2 D^2}\right\} \end{aligned} \quad (A.2)$$

mit $k_0 = |\underline{k}_0| = \sqrt{\tau'^2 + q'^2}$.

Man kann diese Anteile jetzt zunächst über die Kristallorientierungen mitteln und mit der Auflösungsfunktion falten und erst am Schluß über $\underline{q}'$ integrieren. Die Mittelung ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d\tau^{(iso, pul)}}{d\Omega}(\underline{Q}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} D^3} \frac{m_0}{4\pi Q^2} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(Q_{x'} - k_0)^2 + Q_{y'}^2 + Q_{z'}^2}{2 D^2}\right\} \times \\ &\times \delta(Q - Q_{x'}) dQ_{x'} dQ_{y'} dQ_{z'} = \\ &= \frac{m_0}{\sqrt{2\pi} D 4\pi Q^2} \exp\left\{-\frac{(Q - k_0)^2}{2 D^2}\right\} \end{aligned} \quad (A.3)$$

Die Form der Auflösungsfunktion ist von Cooper und Nathans /58/-/61/ unter der Annahme, daß die Mosaikverteilung des Monochromators und die Transmissionsfunktionen der Kollimatoren gaußförmig sind, abgeleitet worden:

$$R(Q - Q_0) = R_0 \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 M_{kl} \Delta Q_k \Delta Q_l \right\} \quad (A.4)$$

wo $\Delta Q_{1,2,3} = \Delta Q_{x'',y'',z''}$. Dabei sind die Achsen so gewählt, daß $\Delta Q_{x''}$ in die Richtung von Q_0 zeigt. Die allgemeinen Ausdrücke für die M_{kl} und R_0 findet man in /58/. Die Faltung mit (A.3) ergibt

$$\begin{aligned} \bar{I}^{(iso)}(Q_0) &= \frac{m_0 \gamma_0 R_0}{\sqrt{4\pi} D \sqrt{Q_0^2}} \int \exp \left\{ -\frac{(Q_0 - Q_0')^2}{2 D^2} \right\} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{(Q_0' - Q_0)^2}{2 M_1^2} - \frac{Q_4'^2}{2 M_2^2} - \frac{Q_3'^2}{2 M_3^2} \right\} dQ_{x''} dQ_{y''} dQ_{z''} \end{aligned} \quad (A.5)$$

Die hier eingeführten Größen $M_{1,2,3}$ hängen mit den von Cooper und Nathans gegebenen M_{kl} folgendermaßen zusammen:

$$\begin{aligned} M_1^2 &= (M_{11} - M_{12}^2 / M_{22})^{-1} \\ M_2^2 &= M_{22}^{-1} \\ M_3^2 &= M_{33}^{-1} \end{aligned} \quad (A.6)$$

Der Faktor $1/Q^2$ wurde näherungsweise gleich $1/Q_0^2$ gesetzt, da er sich in dem Bereich, wo der Integrand wesentlich von Null verschieden ist, nur wenig ändert. Die Integration (A.5) ergibt

$$\bar{I}^{(iso)}(Q_0) = \frac{m_0 \gamma_0 R_0}{2 Q_0^2} \frac{M_1 M_2 M_3}{\sqrt{M_1^2 + D^2}} \exp \left\{ -\frac{(Q_0 - Q_0')^2}{2 (M_1^2 + D^2)} \right\} \quad (A.7)$$

Es läßt sich zeigen, daß der Ausdruck $R_0 M_1 M_2 M_3$ unabhängig von Streuwinkel 2θ ist (vgl. /31/). M_1 hängt mit der Halbwertsbreite der Pulverlinien $A_{1/2}$, deren Abhängigkeit von 2θ in Gl. (III,1) bzw. (III,5) gegeben ist, zusammen:

$$M_1^2 = \frac{4 k_i^2 - Q_0^2}{32 \sin 2} \cdot A_{1/2}^2 \quad (A.8)$$

Insgesamt ergibt sich für die diffuse Intensität in den Pulverdiagrammen schließlich

$$\bar{I}(Q_0) = c_0 \sum_{\tau'} m(\tau') |F_{im}(Q_0, \tau')|^2 \cdot \Phi(Q_0, \tau') \quad (A.9)$$

mit

$$\Phi(Q_0, \tau') = \frac{1}{Q_0^2 \sqrt{M_1^2 + D^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(Q_0 - \sqrt{\tau'^2 + q'^2})^2}{2 (M_1^2 + D^2)} \right\} dq' \quad (A.10)$$

Dabei sind in c_0 alle nicht von Q_0 bzw. 2θ abhängenden Größen zusammengefaßt. $m(\tau')$ berücksichtigt die Multiplizität der diffusen Balken. Das Integral (A.10) läßt sich numerisch ausrechnen, wenn man berücksichtigt, daß der Integrand nur für einen Bereich

$$-\sqrt{(Q_0 + 3\sqrt{2(M_1^2 + D^2)})^2 - \tau'^2} \leq q' \leq +\sqrt{(Q_0 + 3\sqrt{2(M_1^2 + D^2)})^2 - \tau'^2}$$

wesentlich von Null verschieden ist. Für diese Integrationsgrenzen wird der Fehler kleiner als 1 %.

Modenanalyse

Das Verständnis der Dynamik und der dadurch induzierten Instabilitäten in Kristallen wird durch die Kenntnis der Basisvektoren für die den irreduziblen Darstellungen entsprechenden Schwingungen der Atome wesentlich erleichtert. Sie lassen sich mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen durch Ausreduzierung der reduzierbaren Darstellung gewinnen. Im vorliegenden Fall wurde dabei die Methode der Projektionsoperatoren angewandt. Da sie von der konventionellen Methode, die auf den Faktorgruppen G_k/T_k basiert (G_k ist die Raumgruppe des Wellenvektors $\underline{k}$, T_k die Untergruppe aller Gittertranslationen um einen Vektor $\underline{t}$, für den $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}) = 1$), abweicht, soll der Weg im Folgenden kurz skizziert werden (vgl. dazu /68/):

Die Normalschwingungen eines Kristalls werden durch einen Wellenvektor $\underline{k}$ und durch einen Zweigindex j charakterisiert. Die erlaubten Werte für $\underline{k}$ ergeben sich aus den zyklischen Randbedingungen für die atomaren Auslenkungen. Sie sind gleichförmig innerhalb der 1. Brillouinzone des Kristalls verteilt. Punkte bestimmter Symmetrie innerhalb der Brillouinzone werden durch griechische, solche auf der Oberfläche durch lateinische Buchstaben bezeichnet (vgl. Fig.12b). Der Index j unterscheidet zwischen den $3r$ Moden, die zum gleichen Vektor $\underline{k}$ gehören, wobei r die Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle ist. Die Quadrate der Frequenzen $\omega_j^2(\underline{k})$ ergeben sich in der harmonischen Näherung (s.z.B. /69/) als die Eigenwerte der dynamischen Matrix $\underline{D}(\kappa\kappa'|\underline{k})$ ($\kappa\kappa'$ kennzeichnen die Atome in der primitiven Einheitszelle). Die Eigenvektoren $\underline{e}(\kappa|\underline{k},j)$ dieser Matrix beschreiben die zu $(\underline{k},j)$ gehörenden Auslenkungen der Atome. Die Form der dynamischen Matrix und ihrer Eigenvektoren wird durch die Symmetrie des Kristalls bestimmt. Die entsprechenden Vereinfachungen können mit Hilfe von gruppentheoretischen Argumenten gewonnen werden. Die hier benutzte Methode beruht auf den sog. Darstellungen mit Faktorsystem (multiplier representations) der Punktgruppe des Wellenvektors $\underline{k}$ G_k , d.h. derjenigen kristallographischen Punktgruppe, deren Symmetrieelemente angewendet auf $\underline{k}$ diesen invariant lassen (modulo 2π mal

einem reziproken Gittervektor). Die Matrizen für die irreduziblen Darstellungen der G_k für Symmetriepunkte in der Brillouinzone findet man z.B. in /70/.

Man bestimmt nun zunächst die reduzierbare Darstellung $\underline{T}(g_s)$, wobei $g_s = \{\underline{S} | \underline{\tau}_s\}$ ein Symmetrieelement der Gruppe G_k ist ($\underline{S}$ = Drehmatrix, $\underline{\tau}_s$ = nichtprimitive Translation). $\underline{T}(g_s)$ ist eine $3r \times 3r$ Matrix. Sie enthält als Elemente die Drehmatrizen $\underline{S}$ und gibt an, welches Atom κ' durch Anwendung der Symmetrioperation g_s auf das Atom κ erreicht wird. (Daraus folgt, daß bei der Ausführung einzelne Gitterkomplexe getrennt betrachtet werden können.) Gilt also für den Ort eines Atoms

$$\underline{x}(\kappa') = g_s \underline{x}(\kappa) = \underline{S} \underline{x}(\kappa) + \underline{\tau}_s \quad (B.1)$$

und entsprechend für die Auslenkung

$$\underline{u}(\kappa') = \underline{S} \underline{u}(\kappa) \quad (B.2)$$

dann erhält $\underline{T}$ an der Stelle $\kappa\kappa'$ die 3×3 Drehmatrix $\underline{S}$:

$$\underline{T}(g_s) = \begin{pmatrix} & & \kappa \\ & & | \\ & & \vdots \\ \kappa' & - & | \\ & & \vdots \\ & & \tau_s \end{pmatrix} \quad (B.3)$$

Wesentlich ist nun, daß für $\kappa \neq 0$ durch einen Phasenfaktor

$$\exp \{ i \kappa [\{ \underline{S} | \underline{\tau}_s \}^{-1} \underline{x}(\kappa) - \underline{x}(\kappa')] \}, \quad (B.4)$$

mit dem $\underline{T}(g_s)$ multipliziert werden muß, berücksichtigt wird, ob man durch Anwendung der Symmetrioperation g_s aus der betrachteten Einheitszelle herausgeführt wird. Die Zerlegung nach den irreduziblen Darstellungen Γ_j gelingt nun mit den sog. Projektionsoperatoren, die folgendermaßen definiert sind:

$$\underline{P}_{i\kappa}^{(j)} = \frac{d_j}{2} \sum_{\text{alle } g_s \in G_k} \tau_{i\kappa}^{(j)*}(g_s) \underline{T}(g_s) \quad (B.5)$$

($i, \kappa = 1, \dots, d_j$; d_j = Dimension der Darstellung Γ_j ; g = Ordnung der Gruppe G_k ; $\tau_{i\kappa}$ = Matrixelement der irreduziblen Darstellung Γ_j). Es läßt sich zeigen (s./69/), daß die Projektionsoperatoren die Eigenschaften

$$\underline{e}_i^{(j)} = \underline{P}_{i i}^{(j)} \underline{e}_i^{(j)} \quad (B.6)$$

und

$$e_{ik}^{(i)} = P_{ik}^{(i)} e_i^{(i)} \quad (B.7)$$

besitzen. Die $e_i^{(i)}$ bilden einen Satz von Basisvektoren, die für eine gegebene irreduzible Darstellung Γ_j in sich selbst transformiert werden. Die $P_{ik}^{(i)}$ projizieren einen beliebigen Vektor auf diese Basisvektoren. Daraus folgt, daß die $P_{ik}^{(i)}$ selbst Spaltenvektoren enthalten, die sich wie die Basisvektoren transformieren. Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen, in die die reduzierbare Darstellung zerfällt, erhält man aus

$$n_j = \frac{1}{g} \sum_{\text{alle } g_s \in G_K} \chi_{\text{red}}^*(g_s) \chi^{(j)}(g_s) \quad (B.8)$$

wobei $\chi_{\text{red}} = \text{Sp } T$ und $\chi^{(j)} = \text{Sp } T^{(j)}$ die Charaktere der entsprechenden Darstellungen bedeuten. Insgesamt erhält man also für eine bestimmte irreduzible Darstellung $n_j \cdot d_j$ Basisvektoren.

Es wurden die Basisvektoren für die irreduziblen Darstellungen am Γ -Punkt und am X-Punkt der Hochtemperaturphase des $K_2\text{SnCl}_6$ (Raumgruppe O_h^5), sowie diejenigen am Γ -Punkt der Zwischenphase (D_{4h}^6) bestimmt. Die Ergebnisse sind auf den Abbildungen auf den folgenden Seiten dargestellt (Fig. 39 - 41). Im einzelnen ergeben sich für die Anzahl der Moden für verschiedene Gitterkomplexe:

für den Γ -Punkt der O_h^5

$$\text{Sn: } T_{1u}$$

$$\text{K: } T_{1u} + T_{2g}$$

$$\text{Cl: } A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

für den X-Punkt der O_h^5

$$\text{Sn: } A_{2u} + E_u$$

$$\text{K: } A_{1g} + E_g + B_{1u} + E_u$$

$$\text{Cl: } 2 A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2 E_g + 2 A_{2u} + B_{2u} + 3 E_u$$

für den Γ -Punkt der D_{4h}^6

$$\text{Sn: } A_{1u} + A_{2u} + 2 E_u$$

$$\text{K: } A_{2g} + B_{1g} + 2 E_g + A_{2u} + B_{1u} + 2 E_u$$

$$\text{Cl}_{1,2}: 2 A_{1g} + 2 A_{2g} + 2 B_{1g} + 2 E_g + A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + 4 E_u$$

$$\text{Cl}_3: A_{1g} + A_{2g} + 2 E_g + A_{1u} + A_{2u} + 2 E_u$$

In Fig.41 sind die zu verschiedenen Gitterkomplexen gehörenden Basisvektoren teilweise in einem Bildchen zusammengefaßt. Bei den E-Moden sind verschiedene Basisvektoren außerdem noch durch schwarze und weiße Pfeile unterschieden. Die tatsächlichen Schwingungstypen ergeben sich durch geeignete Linearkombinationen der dargestellten Basisvektoren.

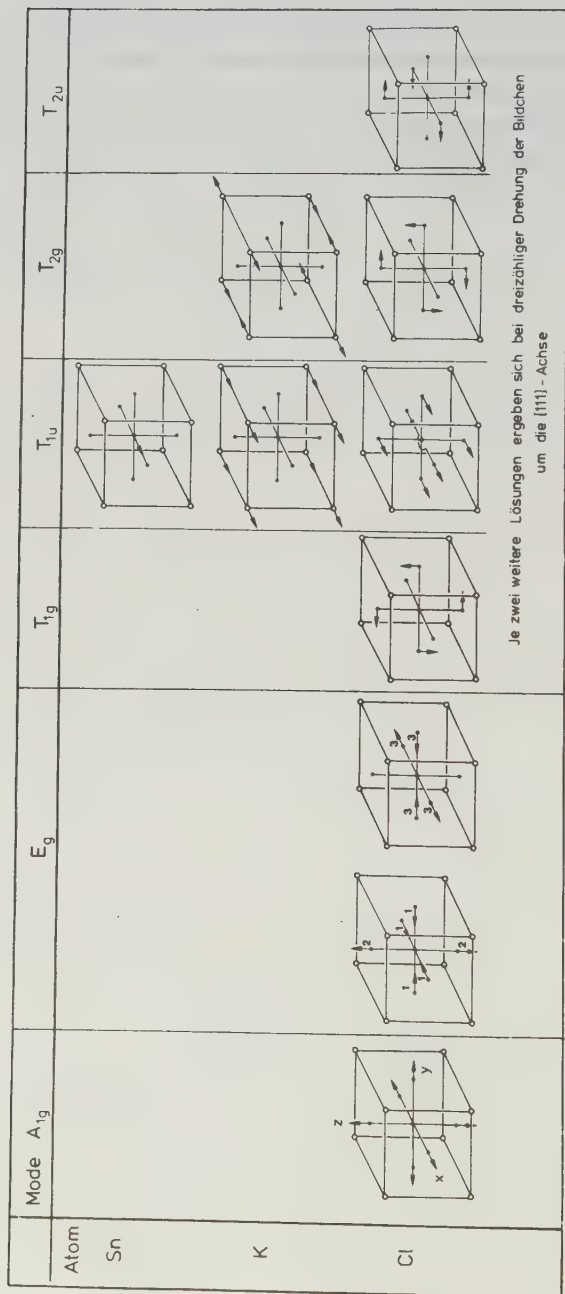


Fig. 39. Basisvektoren zu den irreduziblen Darstellungen am Γ -Punkt des K_2SnCl_6 (Phase III - O_h^5). Die Zahlen an den Pfeilchen in der E_g -Mode bezeichnen die Größe der Auslenkungen.

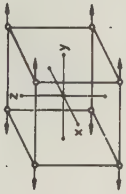
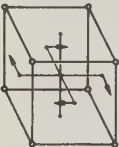
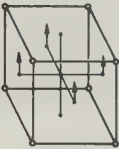
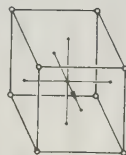
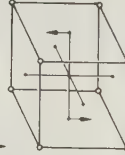
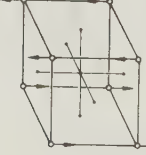
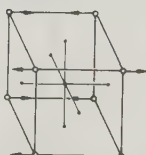
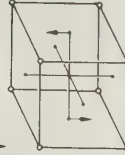
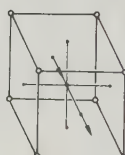
Atom	Mode	A_{1g}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}
Sn						
K						
Cl						

Fig. 40. Basisvektoren zu den irreduziblen Darstellungen am X-Punkt des K_2SnCl_6 (Phase III - 0.5_h). Der Wellenvektor $\vec{q}$ zeigt in Richtung der y -Achse ($\vec{q} = \frac{\pi}{2a}(010)$).

B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u	Mode	Atom
					Sn
					K
					Cl

Je eine weitere Lösung ergibt sich bei 4-zähliger Drehung der Bildchen um die y-Achse

Fig. 40. (Fortsetzung)

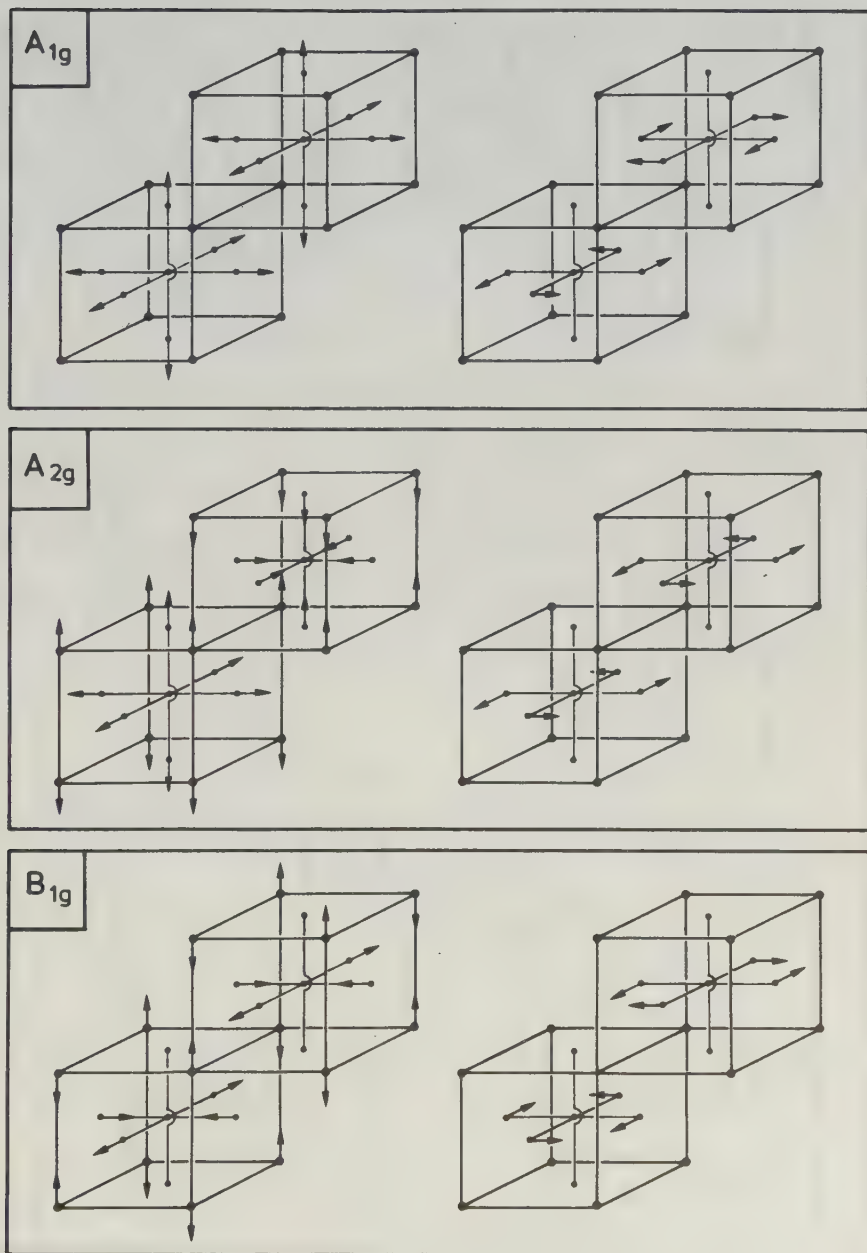
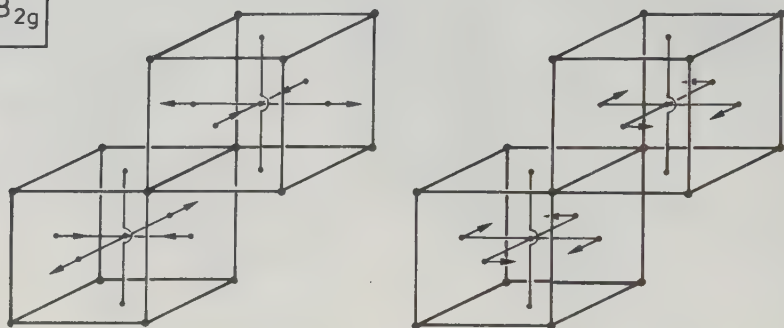
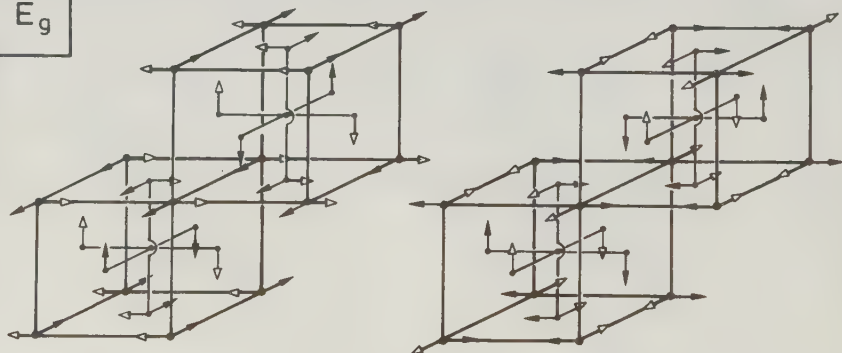


Fig. 41. Basisvektoren zu den irreduziblen Darstellungen am Γ -Punkt des K_2SnCl_6 (Phase II - D_{4h}^6).

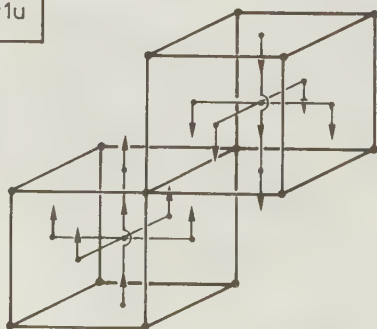
B_{2g}



E_g



A_{1u}



A_{2u}

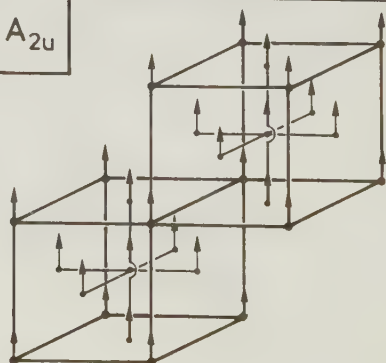


Fig. 41. (Fortsetzung)

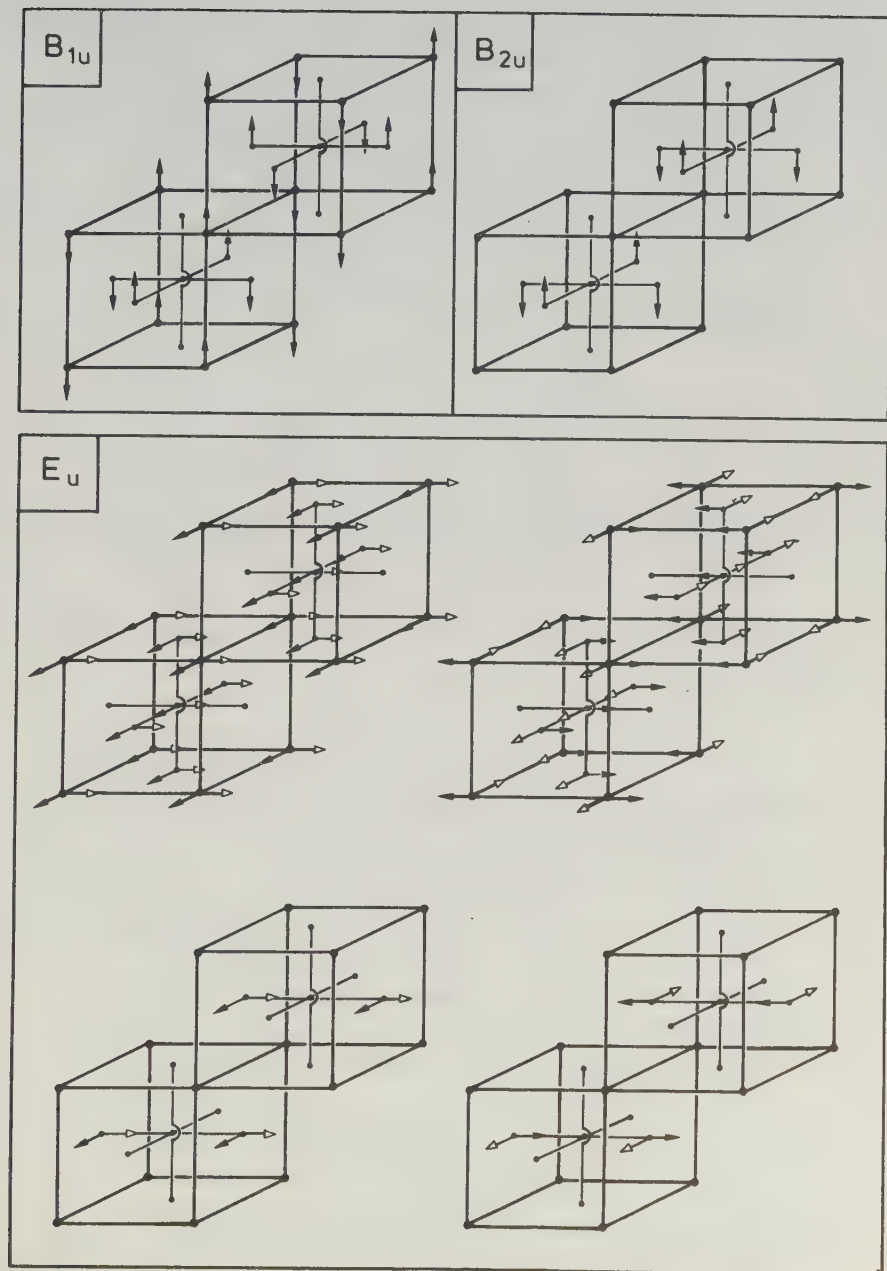


Fig. 41. (Fortsetzung)

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. R.L.Armstrong und H.M.van Driel: Can.J.Phys.50(1972)2048
2. I.D.Brown: Can.J.Chem.42(1964)2758
3. G.P.O'Leary und R.G.Wheeler: Phys.Rev.B1(1970)4409
- 4.a) R.G.S.Morfee und L.A.K.Staveley: Nature 180(1957)1246
b) R.G.S.Morfee, L.A.K.Staveley, S.T.Walters und
D.L.Wigley: J.Phys.Chem.13(1960)132
5. A.Sasane, D.Nakamura und M.Kubo: J.magn.Resonance 3(1970)132
6. K.R.Jeffrey: J.magn.Resonance 7(1972)184
7. J.Winter und K.Rössler: Frühjahrstagung der DPG,
Münster, 17.-22. März 1975
8. J.Winter, K.Rössler, J.Bolz und J.Pelzl:
phys.stat.sol.74(1976)193
9. J.Ihringer: Dissertation, München 1976/7
10. H.Boysen, J.Ihringer, W.Prandl und W.Yelon:
Sol.state com.20(1976)1019
11. H.Boysen, J.Ihringer und W.Prandl: 10th Int. Congr.
of Crystallography, Amsterdam, 7.-15. Aug. 1975;
abstr. in Acta Cryst.A31(1975)189
12. H.Boysen: 16. Diskussionstagung der AGKr, Braunschweig,
14.-17. Sept. 1976
13. J.Ihringer: 16. Diskussionstagung der AGKr,
Braunschweig, 14.-17. Sept. 1976
14. H.Boysen und J.Ihringer: Summer School on Critical
Phenomena and Phase Transitions, Banff(Canada),
22. Aug.-3. Sept. 1976
15. H.M.Rietveld: Acta Cryst.22(1967)151
H.M.Rietveld: J.Appl.Cryst.2(1969)65
16. G.Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen
Chemie Bd.I, F.Enke Verlag, Stuttgart 1960
17. H.Boysen: Diplomarbeit Universität München 1970
18. K.Rössler: pers. Mitteilung
19. J.Schneider: Diplomarbeit Universität Hamburg -
ILL Grenoble 1972
20. A.Boeuf, P.Detourbet und F.Rustichelli:
ILL-Report Nr.74B63ID (1974)
21. H.Dachs: Z.Krist.115(1961)80
22. G.Cagliotti, A.Paoletti und F.P.Ricci:
Nucl.Instr.Meth.9(1960)195

23. G.E.Bacon: Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford 1962
24. P.A.Egelstaff (ed): Thermal Neutron Scattering, Academic Press, London 1965
25. V.F.Turchin: Slow Neutrons, IPST, Jerusalem 1965(transl.)
26. A.F.Andresen: Internationales Vergleichsprojekt der IUCr; wird veröffentlicht in J.Appl.Cryst.
27. F.Frey: Messung am γ -Diffraktometer - pers. Mitteilung
28. G.Cagliotti, A.Paoletti und F.P.Ricci: Nucl.Instr.3(1958)223
29. s.z.B. E.Steichele und P.Arnold: in RCN-Report 234 (Proceedings of the Neutron Diffraction Conference, Petten, 5. und 6. Aug. 1975), S. 176
30. A.W.Hewat: Nucl.Instr.Meth.127(1975)361
31. M.Yessik, S.A.Werner und H.Sato: Acta Cryst.A29(1973)372
32. A.W.Hewat und I.Bailey: in RCN-Report 234 (Proceedings of the Neutron Diffraction Conference, Petten, 5. und 6. Aug. 1975), S. 250
33. A.W.Hewat: pers. Mitteilung
34. M.J.Cooper und J.P.Sayer: J.Appl.Cryst.8(1975)63
M.J.Cooper und A.V.Glasspool: J.Appl.Cryst.9(1976)63
35. A.W.Hewat: J.Phys.C6(1973)2559
36. H.M.Rietveld: RCN-Report-104(1969)
37. A.W.Hewat: ILL-Report-74H62S (1974)
38. B.W.Batterman und D.R.Chipman: Phys.Rev.127(1962)690
39. International Tables for X-Ray Crystallography, Bd.I-III, The Kynoch Press, Birmingham 1959
40. E.J.Lisher: Acta Cryst.A32(1976)506
41. D.R.Chipman: J.Appl.Phys.31(1960)2012
42. R.C.G.Killeen und E.J.Lisher: J.Phys.C8(1975)3510
R.C.G.Killeen und E.J.Lisher: J.Phys.F5(1975)1107
43. D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967
44. R.G.Dickinson: J.Am.Chem.Soc.44(1922)276
45. G.Engel: Z.Krist.90(1935)341
46. T.B.Brill, R.C.Gearhart und W.A.Welsh: J.magn.Resonance 13(1974)27
47. J.A.Lerbscher und J.Trotter: Acta Cryst.B29(1976)2671

48. L.D.Landau: Phys.Z.Sowjet.11(1937)26 und 545
L.D.Landau und E.Lifshitz: Statistische Physik,
Akademie-Verlag, Berlin 1969
49. G.Markstein und H.Nowotny: Z.Krist.100(1938)265
50. J.Ihringer, H.Huber, K.L.Weiner und W.Prandl:
10th Int. Congr. of Crystallography, Amsterdam,
7.-15. Aug. 1975; abstr. in Acta Cryst.A31(1975)240
51. I.D.Brown: Can.J.Chem.42(1964)2758
52. S.C.Abrahams: Rev.Sci.Instr.31(1960)174
53. ILL-Experimental Report, Grenoble 1976
(experiment no. 05-01-080B)
54. W.C.Hamilton: Acta Cryst.18(1965)502
55. D.W.J.Cruickshank: Acta Cryst.9(1956)754
56. B.T.M.Willis und A.W.Pryor: Thermal Vibrations in
Crystallography, Cambridge University Press 1975
57. W.Marshall und S.W.Lovesey: Theory of Thermal Neutron
Scattering, Clarendon Press, Oxford 1971
58. M.J.Cooper und R.Nathans: Acta Cryst.23(1967)357
59. M.J.Cooper und R.Nathans: Acta Cryst.A24(1968)481
60. M.J.Cooper und R.Nathans: Acta Cryst.A24(1968)619
61. M.J.Cooper: Acta Cryst.A24(1968)624
62. ILL-Experimental Report, Grenoble 1975
(experiment no. 05-01-080)
63. T.Riste: in Structural Phase Transitions and Soft
Modes (E.J.Samuelsen, E.Andersen und J.Feder ed.),
Oslo 1971
64. ILL-Experimental Report, Grenoble 1976
(experiment no. 05-01-080A)
65. W.Just, W.Schmatz und G.Bauer: in RCN-Report 234
(Proceedings of the Neutron Diffraction Conference,
Petten, 5. und 6. Aug. 1975), S. 588
66. H.Jagodzinski: Acta Cryst.2(1949)201
67. H.W.Willemsen: Vortrag bei Int. Summer School on
Critical Phenomena and Phase Transitions, Banff (Canada),
22. Aug. - 3. Sept. 1976
68. A.A.Maradudin und S.H.Vosko: Rev.Mod.Phys.40(1968)1
69. M.Born und K.Huang: Dynamical Theory of Crystal
Lattices, Clarendon, Oxford 1954
70. S.C.Miller und W.F.Love: Tables of Irreducible Repre-
sentations of Space Groups and Corepresentations of
Magnetic Space Groups, Pruett, Boulder 1967

Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski gilt mein aufrichtiger Dank für die Überlassung des Themas, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und viele klärende Diskussionen.

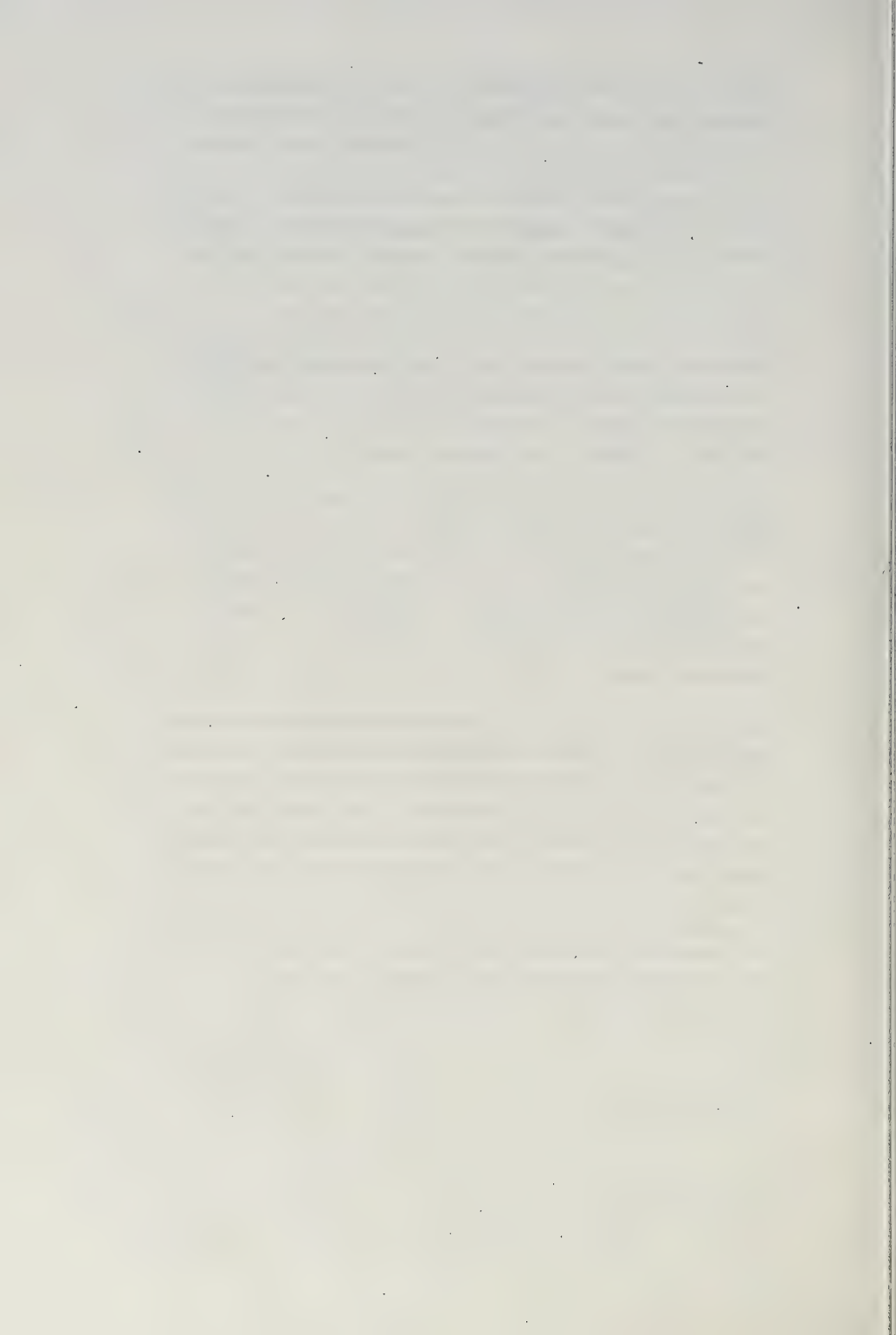
Die Anregung zu dem Problem stammt von Herrn Prof. Dr. W. Prandl. Als stets ansprechbarer Gesprächspartner half er mit vielen Vorschlägen und durch seinen persönlichen Einsatz. Ihm sei dafür besonders herzlich gedankt.

Meinem Kollegen J. Ihringer danke ich für die gute Zusammenarbeit. Ebenso möchte ich allen Mitgliedern der Neutronenbeugungsgruppe für viele hilfreiche Gespräche danken, insbesondere Herrn J. Herrmann für die Hilfe bei der Erstellung von Steuer- und Rechenprogrammen.

Herrn Dr. W. Yelon (D10), Herrn Dr. W. Just (D7) und Herrn Dr. A. W. Hewat (D1A) sei für die tatkräftige Hilfe bei den Messungen an den von ihnen betreuten Geräten am HFR-ILL in Grenoble gedankt. Für die Überlassung von Meßzeit danke ich außerdem Herrn Dr. E. Steichele (F1 - FRM), Herrn Dr. A. Boeuf (D13 - ILL) und Herrn Dr. J. Schneider (γ -Diffraktometer - ILL).

Den Mitarbeitern der Institutswerkstatt danke ich für ihre Hilfe bei der Lösung von mechanischen Problemen, Herrn Z. Gappa für die photographischen Arbeiten, Frl. S. Leischner für die Hilfe bei den Messungen, der Auswertung von Meßdaten und der Anfertigung von Zeichnungen, Frl. R. Bauereis und Frl. A. Schmidt für die Anfertigung von Zeichnungen.

Das Gesamtprojekt wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (FV-4MU1J) gefördert.



Lebenslauf

Name: Hans Heinrich Fritz Boysen, geboren am 23.5.1944
in Karlsbad

Eltern: Dr. Hans Boysen und Ingeborg Boysen, geb. Müller

1950 - 1954 Grundschule in Flintbek/Holstein

1954 - 1963 Max-Planck-Gymnasium in Kiel

Feb. 1963 Abitur

1963 - 1966 Studium der Physik an der Christian-Albrechts-
Universität in Kiel

Mai 1966 Vordiplom an der Universität in Kiel

1966 - 1970 Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-
Universität in München

Sept. 1970 Diplom-Hauptprüfung für Physik an der Universität
München, Diplomarbeit: "Einige Verfahren zur Züch-
tung von Einkristallen ausgewählter Verbindungen
für Raman- und UV-spektroskopische Untersuchungen"
am Lehrstuhl von Prof. Brandmüller

seit 1971 Promotionsarbeit am Institut für Kristallographie
und Mineralogie unter der Leitung von Prof. Dr.
H. Jagodzinski, als wissenschaftlicher Mitarbeiter
tätig.

